

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Vladimir Macura

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE

ZAVRŠNI RAD

Mentor:

Izv. prof. dr. sc. Darko Landek

Student:

Vladimir Macura

Zagreb, 2016.

Izjavljujem da sam ovaj rad izradio samostalno koristeći stečena znanja tijekom studija i navedenu literaturu.

Zahvaljujem se izv. prof. dr. sc. Darku Landeku na znanju pruženom tijekom studija, kao i korisnim informacijama i komentarima koji su mi pomogli pri izradi diplomskog rada.

Najviše se zahvaljujem svojim roditeljima, bratu, te djedu i baki, koji su me podržavali i motivirali tijekom cijelog studija.

Vladimir Macura

SAŽETAK

U radu je ispitana otpornost na koroziju u slanoj komori i otpornost na elektrokemijsku koroziju (metoda Tafelove ekstrapolacije) na dva alatna čelika za topli rad (X38CrMoV5-3 i X37CrMoV5-1) nakon nitriranja u plazmi te plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) prevlaka TiN/TiCN, odnosno TiN/TiBN. Iz snimljenih polarizacijskih krivulja određen je korozijski potencijal, polarizacijski otpor i brzina korozije u slanoj vodi s 3,5%-tnom otopinom NaCl. Uzorci oba čelika prevučeni PACVD prevlakama pokazali su se korozijski značajno postojaniji u odnosu na uzorke ne prevučene i plazmatski nitrirane uzorke u svim provedenim ispitivanjima.

Ključne riječi: X38CrMoV5-3, X37CrMoV5-1, otpornost na koroziju, PACVD TiN/TiCN, PACVD TiN/TiBN



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET STROJARSTVA I BRODOGRADNJE



Središnje povjerenstvo za završne i diplomatske ispite
Povjerenstvo za završne ispite studija strojarstva za smjerove:
proizvodno inženjerstvo, računalno inženjerstvo, industrijsko inženjerstvo i menadžment, inženjerstvo
materijala i mehatronika i robotika

Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje	
Datum	Prilog
Klasa:	
Ur. broj:	

ZAVRŠNI ZADATAK

Student: **Vladimir Macura**

Mat. br.: 0035189652

Naslov rada na
hrvatskom jeziku:

**Ispitivanje korozijske postojanosti PACVD prevlaka na alatnim
čelicima za topli rad**

Naslov rada na
engleskom jeziku:

**Corrosion testing of the PACVD coatings deposited on hot work tool
steels**

Opis zadatka:

Postupkom plazmom potpomognutog kemijskog prevlačenja iz parne faze (PACVD) proizvode se površinski slojevi specifičnih svojstava na konstrukcijskim dijelovima i alatima. Prema dostupnoj literaturi i izvorima informacija u radu treba navesti važnije dosadašnje rezultate ispitivanja korozijske postojanosti tvrdih PACVD prevlaka TiN, TiCN i TiBN primijenjenih na površine alatnih čelika za topli rad.

U eksperimentalnom dijelu rada treba predložiti plan pokusa i provesti ispitivanja otpornosti na koroziju u slanoj komori i metodom kvazi-potencijostatske polarizacije (Tafelove ekstrapolacije) na dva alatna čelika za topli rad. Snimanjem polarizacijskih krivulja treba odrediti korozijski potencijal i brzinu korozije u slanoj vodi na ispitnim uzorcima izabranih alatnih čelika u polaznom stanju (bez prevlake), nakon nitriranja u plazmi ioniziranih plinova te nakon prevlačenja višeslojnim prevlakama TiN/TiCN, odnosno TiN/TiBN.

Na osnovi provedenih ispitivanja procijeniti utjecaj prevlake na korozijsku postojanost alatnih čelika za topli rad i predložiti prevlake prikladne za ispitivane čelike.

Zadatak zadan:

25. studenog 2015.

Zadatak zadao:


Izv.prof. dr.sc. Darko Landek

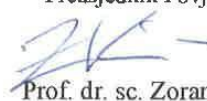
Rok predaje rada:

- 1. rok: 25. veljače 2016.
- 2. rok (izvanredni): 20. lipnja 2016.
- 3. rok: 17. rujna 2016.

Predviđeni datumi obrane:

- 1. rok: 29.2., 02. i 03.03. 2016.
- 2. rok (izvanredni): 30. 06. 2016.
- 3. rok: 19., 20. i 21. 09. 2016.

Predsjednik Povjerenstva:


Prof. dr. sc. Zoran Kunica

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. ALATNI ČELICI.....	3
2.1. Povijesni razvoj	3
2.2. Zahtjevi za alatne čelike	5
2.2.1. Otpornost na trošenje	5
2.2.2. Žilavost.....	6
2.2.3. Otpornost na popuštanje.....	6
2.3. Podjela alatnih čelika	8
2.4. Alatni čelici za topli rad	9
2.5. Toplinska obrada alatnih čelika za topli rad.....	11
3. Postupci modificiranja i prevlačenja površina.....	16
3.1. Svrha prevlačenja površina	16
3.2. Podjela postupaka modificiranja i prevlačenja	17
3.3. Nitiranje	19
3.4. KEMIJSKO PREVLAČENJE IZ PARNE FAZE	21
4. Ispitivanje otpornosti na koroziju	27
4.1. Klasifikacija korozijskih procesa.....	27
4.2. Metode ispitivanja korozije	30
4.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja	31
4.3.1. Određivanje korozijskog potencijala	32
4.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora	33
4.3.3. Određivanje brzine korozije-Tafelova ekstrapolacija	34
4.3.4. Ispitivanje u slanoj komori	35
6.2 Toplinska obrada uzoraka	39
6.3 .Provedena ispitivanja	42
6.4.3 Metoda Tafelove ekstrapolacije.....	46
7. Zaključak.....	52

POPIS SLIKA

Slika 1. Prvi kameni alati [1]

Slika 2. Bakreni alati iz Mezopotamije 5 000 god.p.K [2]

Slika 3. Tutankhamonov mač od meteorskog željeza 5 000 god.p.K [2]

Slika 4. Faze jediničnog događaja abrazije [4]

Slika 5. Krivulje popuštanja alatnih čelika [4]

Slika 6. Podjela alatnih čelika [5]

Slika 7. Slijed postupaka toplinske obrade kod alatnih čelika [5]

Slika 8. Mikrostruktura nakon kaljenja obzirom na različite temperature gašenja [6]

Slika 9. TTT dijagram čelika X 38 CrMoV 5-3 [7]

Slika 10 . Utjecaj temperature popuštanja na tvrdoću čelika X 38 CrMoV 5-3 [8]

Slika 11. Alat za ekstruziju prozorskih profila [12]

Slika 12. Kalup za kovanje [13]

Slika 13. Primjer poboljšane rezne sposobnosti primjenom prevlaka [15]

Slika 14. Primjer različite tvrdoće i mikrostrukture kod zupčanika [16]

Slika 15. Osnovna podjela prevlaka [14]

Slika 16. Shematski prikaz podjele postupaka površinske obrade [17]

Slika 17. Različiti tipovi prevlaka [14]

Slika 18. Shema površine nakon nitriranja [8]

Slika 19. Shematski i stvarni prikaz mikrostrukture nakon nitriranja [9]

Slika 20. Proces nanošenja CVD prevlake [8]

Slika 21. Djelovanje plazme kod PA CVD postupka [9]

Slika 22. Shematski prikaz PACVD uređaja [7]

Slika 13. Priroda korozijskog procesa [18]

Slika 24. Klasifikacija korozijskih procesa [17]

Slika 25. Primjer opće korozije [17]

Slika 26. Troškovi uzrokovani korozijom u SAD –u 2000 god [6]

Slika 27. Metode ispitivanja korozije

Slika 28. Elektrokemijski reaktor [9]

Slika 29. Tipične krivulje kod mjerenja korozijskog potencijala [17]

Slika 30. Linearna polarizacija [17]

Slika 31. Tafelova krivulja [16]

Slika 32. Uzorci za ispitivanje otpornosti na koroziju [7]:

Slika 33. Toplinska obrada čelika X38 CrMoV5-3 [12]

Slika 34. Shematski prikaz A2 prevlake [15]

Slika 35. Shematski prikaz TiBN prevlake na uzorku A3 [15]

Slika 36. Uređaj za ispitivanje elektrokemijske korozije

Slika 37. Tafelove krivulje elektrokemijske korozije ispitnih uzorka od čelika X38CrMoV5-3 (uzorci serije A) s različitim stanjima površine

Slika 38. Tafelove krivulje elektrokemijske korozije ispitnih uzorka od čelika X37CrMoV5-1 (uzorci serije B) s različitim stanjima površine

Slika 39. Svjetlosni stereo mikroskop

Slika 40. Slana komore [19]

Slika 41. Čelici prije i nakon slane komore

POPIS TABLICA

Tablica 1. Kemijski sastav visokolegiranih Cr-Mo-V alatnih čelika za topli rad

Tablica 2. Prikaz prevlačenja u parnoj fazi [9]

Tablica 3. Karakteristike titanovih prevlaka [9]

Tablica 4 . Stupnjevi postojanosti na opću koroziju [15]

Tablica 5. Ispitivanje u slanoj komori

Tablica 6. Prikaz kemijskih sastava zadanih čelika

Tablica 7. Toplinska obrada uzoraka serije „A“ od čelika X38CrMoV5-3

Tablica 8. Korozijski potencijali zadanih čelika

Tablica 9. Polarizacijski otpor zadanih čelika

Tablica 10. Prikaz korozijskih parametara čelika X38CrMoV5-3 (*uzorci serije A*) s različitim stanjima površine

Tablica 11. Prikaz korozijskih parametara čelika X37CrMoV5-1 (*uzorci serije B*) s različitim stanjima površine

Tablica 12. Izgled površine ispitnih uzoraka čelika A (X38CrMoV5-3) nakon elektrokemijskih ispitivanja s pripadajućim vrijednostima jakosti struje dobivenih ispitivanjem

Tablica 13. Izgled površine ispitnih uzoraka čelika B (X37CrMoV5-1) nakon elektrokemijskih ispitivanja s pripadajućim vrijednostima jakosti struje dobivenih ispitivanjem

Tablica 14. Gubitak mase ispitnih uzoraka nakon ispitivanja u slanoj komori 24 h

POPIS OZNAKA

Oznaka	Jedinica	Opis
A_1	$^{\circ}\text{C}$	temperatura eutektoidne pretvorbe
D	μm	vanjski promjer otiska
d	μm	unutarnji promjer otiska
e	μm	debljina prevlake
F	N	sila
Fe_{2-3}N		željezni nitrid
Fe_4N		željezni nitrid
Fe_3C		cementit
$\text{Fe}_x\text{C}_y\text{N}_z$		željezni karbonitridi
F_N	N	normalna sila
F_t	N	tangencijalna sila
HRC		tvrdoća po Rockwell-u
HRC_{Tx}		tvrdoća po Rockwell-u nakon popuštanja na određenoj temperaturi
HRC_{\max}		maksimalna tvrdoća po Rockwell-u
HV		tvrdoća po Vickers-u
K_p		karbid popuštanja
L_{c1}	N	sila pojave prvih pukotina u prevlaci
L_{c2}	N	sila delaminacije prevlake
M''		sekundarni martenzit
R	μm	polumjer kugle
R_a	μm	srednja hrapavost površine
R_e	N/mm^2	vlačna čvrstoća
V_{H_2}	%	volumen dušika
V_{N_2}	%	volumen vodika
V_{NH_3}	%	volumen izlaznog amonijaka topljiv u vodi
v	m/s	brzina
x	μm	mjerna udaljenost
y	μm	mjerna udaljenost
α_0	%	stupanj disocijacije amonijaka
ϑ	$^{\circ}\text{C}$	temperatura
ϑ_A	$^{\circ}\text{C}$	temperatura austenitizacije
ϑ_N	$^{\circ}\text{C}$	temperatura nitriranja
ϑ_r	$^{\circ}\text{C}$	radna temperatura
ϑ_p	$^{\circ}\text{C}$	temperatura popuštanja
E_{cor}	V	Korozijski potencijal

I_{cor}	μA	Jakost korozivne struje
R_p	$\text{k}\Omega$	Polarizacijski otpor
V_{cor}	mm/god	Brzina korozije

1. UVOD

Svojstva površinskih slojeva strojnih dijelova i alata veoma često određuju njihovu vrijednost, trajnost u eksploataciji i ekonomičnost primjene. Ako se bolje sagledaju proizvodni procesi, može se vidjeti kako postoji dosta prostora za optimiranje svakoga procesa. Povećavanjem radnog vijeka alata i konstrukcija uvelike može pospješiti te procese. Dobar načina takvog optimiranja je prevlačenje alata i konstrukcija zaštitnom prevlakom. PACVD predstavlja perspektivnu tehnologiju koja otvara vrata u otkrivanju novih prevlaka koje poboljšavaju svojstva konačnog proizvoda.

PACVD tehnologija osim u industriji značajno mjesto zauzima i u istraživačkim laboratorijima gdje se ispituju i razvijaju nove prevlake. S novim parametrima postupka se dobivaju različite prevlake s novim svojstvima koja treba ispitati.

Iako se metode prevlačenja upotrebljavaju duže od stoljeća, potrebno je otkriti neistražene aspekte njihove primjene.

U radu će se provesti nanošenje višeslojnih PACVD prevlaka (TiN/TiCN, TiN/TiBN) na ispitne uzorke dva uobičajena alatna čelika za topli rad te ispitivanja otpornosti na elektrokemijsku koroziju. Na temelju rezultata ispitivanja preporučit će se prikladna prevlaka s aspekta otpornosti na koroziju.

TEORIJSKI DIO

2. ALATNI ČELICI

2.1. Povijesni razvoj

Već je od najstarijih vremena čovjek nastojao "produljiti svoju ruku" da bi mogao lakše (ili da bi uopće mogao) izvršiti željeni rad. Prvi korišteni alati bili su kamena sjekira, kameni nož, toljaga i sav ostali "pribor" koji je izrađen da bi olakšao svakodnevni život (slika 1) [1].



Slika 1. Prvi kameni alati [1]

Alat predstavlja svako sredstvo uz pomoć kojeg čovjek olakšava ili omogućava izvršavanje neke radnje bilo neposredno, snagom ruke ili posredno, snagom stroja. Od samih početaka napredak civilizacije je bio usko povezan sa otkrivanjem, dobivanjem i oblikovanjem materijala za uporabne svrhe. Unazad 10 000 godina mnoga su razdoblja dobila ime upravo po materijalu koji ga je obilježio. U kamenom dobu do 10 000 god.p.K alat i oružje su izrađivani od kamena. Pojava keramike i gline su zabilježeni oko 6 000 god.p.K. Prvi metal koji se masovno koristio i obrađivao je bio bakar koji se javlja 8 000 god.p.K (slika 2).



Slika 2. Bakreni alati iz Mezopotamije 5 000 god.p.K [2]

U literaturi se sreće kako se bakreno doba smatra prijelaznim razdobljem u metalno doba čemu su zasigurno doprinijela njegova skromna mehanička svojstva. Malim dodatkom kositra bakru njegova svojstva su značajno poboljšana što se odrazilo novim razdobljem nazvanim po leguri bakra i kositra ,broncom.(Bliski Istok 3 000 god.p.K). Iako je prvi alat od meteorskog željeza zabilježen u Egiptu prije 5 000 god. (Tutankhamonov mač pronađen u Velikoj piramidi prikazan na slici 3.) značajnija pojava željeza je zabilježena tek 1 500 god.p.K u zapadnoj Aziji i 500 godina kasnije u Europi a traje još i danas. [2].



Slika 3. Tutankhamonov mač od meteorskog željeza 5 000 god.p.K [2]

Prijelaz sa željeza na čelik je vjerojatno bio slučajan: kontaktom željeza s pougljičujućim sredstvom u vatri. Danas čelik predstavlja najvažniji tehnički materijal s udjelom od 50 % u ukupnoj proizvodnji svih tehničkih materijala. Njegova potrošnja po glavi stanovnika je također pokazatelj industrijskog razvoja neke zemlje. Čelik je metastabilno kristalizirana legura željeza i ugljika (manje od 2 %) uz prisutne pratioce (Si,Mn) i nečistoće (P,S i ostali).

Razvoj modernih industrijskih čelika doživljava revoluciju u drugoj polovici 19.stoljeća.Za alatne čelike kakve danas poznajemo najzaslužniji je Robert Mushet koji je 1868.godine čeliku sa visokim sadržajem ugljika dodao volfram te dobio čelik sastava 2% C,7 %W, 2.5%Mo. 1898 g. TAYLOR-WHITE –ov brzorezni čelik (1.85 % C, 3.8 % Cr , 8 % W) se pokazao otpornim na popuštanje pri visokim temperaturama. 1904.god J.A Mathews uvodi u čelik vanadij čime postavlja preduvjete za razvoj brzoreznih čelika. Značajniji razvoj Mo - brzoreznih čelika je počeo tek 1930 godine iako je molibden bio sastavni dio Mushetovog čelika[3].

2.2. Zahtjevi za alatne čelike

Zbog visokih opterećenja u radu i specifičnih funkcija alata, od alatnih čelika se zahtijevaju posebna svojstva u odnosu na obične konstrukcijske čelike.

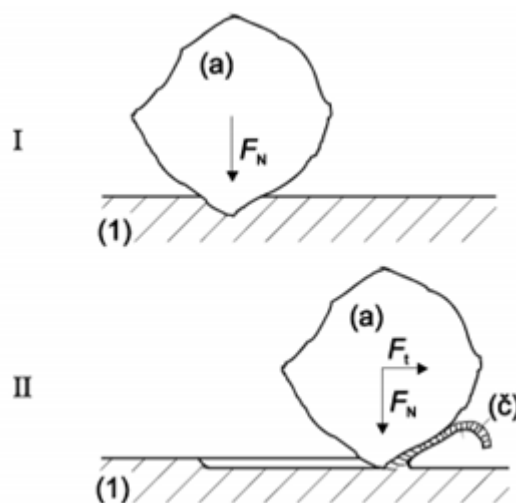
Primarni zahtjevi za sve vrste alata su:

2.2.1. Otpornost na trošenje

Trošenje je postupni gubitak materijala s površine krutog tijela uslijed dinamičkog dodira s drugim krutim tijelom, fluidom i/ili česticama. [4].

Alati uglavnom stradavaju zbog trošenja abrazijom (u 90% slučajeva) pa je otpornost na trošenje prvi kriterij pri izboru alatnih čelika. [2,4].

Abrazija je trošenje istiskivanjem materijala uzrokovano tvrdim česticama ili tvrdim izbočinama. Može se opisati kao mikrorezanje abrazivom nedefinirane geometrije oštrice s dvije faze jediničnog događaja.



Slika 4. Faze jediničnog događaja abrazije [4]

U fazi I abraziv (a) pod utjecajem normalne komponente opterećenja F_N prodire u materijal da bi u fazi II pod utjecajem tangencijalne komponente opterećenja F_t došlo do istiskivanja materijala u obliku čestice trošenja [4].

Prvi uvjet koji alat mora ispuniti kako bi izbjegao ovu vrstu trošenja je visoka **tvrdća**. Ona je nužna ali ne i dovoljna da se izbjegne abrazija. Na slici 4 se vide rezultati eksperimenta u kojem je tribološki ispitano 8 čelika jednakih tvrdća (oko 64 HRC) . Čelik pod oznakom C 105 W 2 se troši deset puta jače od čelika pod oznakom X 21O Cr 12 sto potvrđuje gornju tezu. Preduvjet za dobru otpornost na trošenje su dobra zakaljivost i prokaljivost sto se postiže većim udjelom ugljika (iznad 0.6%) i legiranjem karbidotvorcima(Cr, W, V, Mo) [2].

Na abrazijsko trošenje čelika najveći utjecaj ima njegova mikrostruktura,koja ce pozitivno djelovati ukoliko sadrži:

- martenzitu osnovu** koja ce poslužiti kao dobro vezivo za karbide. Velika količina karbida vezana za neku drugu osnovu ,primjerice feritnu ,će i dalje pokazivati slabiju otpornost na trošenje od martenzitne s manjom količinom karbida ,koja im pruža kvalitetno vezivanje i sprječava da budu iščupani.
- visok udio kvalitetnih **karbida** [1,2].

2.2.2. *Žilavost*

Žilavost je sposobnost akumulacije energije udarca a može ju se shvatiti kao površinu ispod krivulje u dijagramu "naprezanje-deformacije". Optimalna žilavost je kompromis između duktilnosti i granice tečenja.

Za alatne čelike je poželjniji visoka granica tečenja uz manju duktilnost jer je bilo kakva deformacija alata nepoželjna za razliku od konstrukcijskih gdje je deformacija prisutna i neposredno pred lom. Zbog visokog udjela karbida koji su krhki,mikrostruktura otporna na trošenje teško može imati i visoku žilavost. Zadovoljavajuću žilavost s visokom tvrdćom postiže se toplinskom obradom popuštanja.

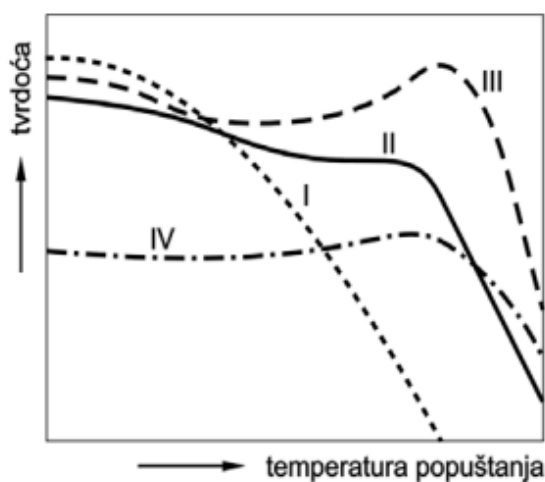
2.2.3. *Otpornost na popuštanje*

Brojni autori ovo svojstvo svrstavaju u posebne zahtjeve koji se odnose samo na one alate koji rade pri 'povišenim' temperaturama.

U užem smislu otpornost na popuštanje iskazuje se preko razlike vrijednosti tvrdoće nakon kaljenja i tvrdoće nakon popuštanja pri određenoj temperature (tzv. “dekrement tvrdoće”); $\Delta HRC = HRC_{20} - HRC_{Tx}$, ili preko razlike vrijednosti izmjerene tvrdoće nakon popuštanja pri 200°C i tvrdoće nakon popuštanja pri određenoj temperaturi; $\Delta HRC = HRC_{200} - HRC_{Tx}$ [2].

U širem smislu otpornost na popuštanje uključuje i razmatranje ostalih ponašanja čelika pri radnim temperaturama, kao što su: promjena granice razvlačenja, čvrstoće i žilavosti, sklonost oksidaciji, otpornost na promjenu mjera, otpornost na toplinski umor. Takva definicija otpornosti na popuštanje naročito je važna za čelike za topli rad i brzorezne čelike [2].

Tipične krivulje popuštanja za alatne čelike su prikazane na slici 7.



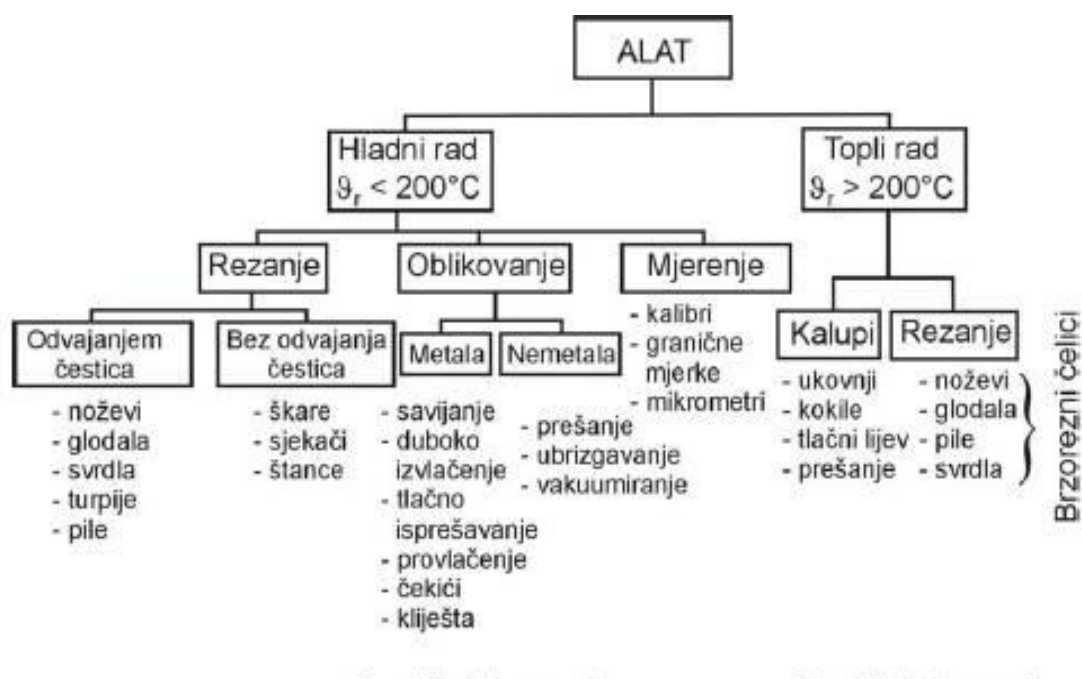
Slika 5. Krivulje popuštanja alatnih čelika [4]

2.3. Podjela alatnih čelika

Prema kemijskom sastavu alatni čelici mogu biti: nelegirani, niskolegirani i visokolegirani.

Prema radnoj temperaturi i uvjetima primjene alatni čelici se dijele na sljedeće podskupine:

- alatni čelici za hladni rad ($\vartheta_r < 200^\circ\text{C}$)
- alatni čelici za topli rad ($\vartheta_r > 200^\circ\text{C}$)
- brzorezni čelici [2].



Slika 6. Podjela alatnih čelika [5]

2.4. Alatni čelici za topli rad

Alatni čelici za topli rad primjenjuju se pri izradi alata koji su tijekom rada ugrižani na temperaturu višu od 200°C. Rad pri povišenoj temperaturi zahtjeva svojstva obuhvaćena pojmom otpornost na popuštanje. Pod tim pojmom su objedinjene sve neželjene pojave koje zahvaćaju čelik dugotrajno izložen visokim temperaturama. Uz otpornost na popuštanje na alatne čelike za topli rad postavljaju se zahtjevi otpornosti na:

- trošenje,
- visokotemperaturnu koroziju (intenzivnu oksidaciju),
- pojavu plastičnih deformacija (dovoljna granica tečenja),
- udarno opterećenje (žilavost).

Svoja iznimna svojstva ovi čelici postižu legiranjem odgovarajućim elementima i optimalnim sadržajem ugljika. Pošto ovi alati ne režu prihvatljiv je nizak udio ugljika (od 0.35 -0.45 % C) čime se postiže dobra žilavost i otpornost na toplinski umor. Karbidotvorci: W, Mo, Cr i V pri popuštanju stvaranju karbide popuštanja pa se na taj način povisuje i otpornost na trošenje i otpornost na popuštanje. Legiranjem volframom povisuju se tvrdoća i čvrstoća u toplom stanju dok se prokaljivost poboljšava pomoću kroma, molibdena i nikla. Bolju žilavost se postiže legiranjem niklom, a za poboljšanje dinamičke izdržljivosti silicijem.

Alatni čelici za topli rad svrstavaju se prema sastavu i području primjene u slijedeće tri skupine [2]:

1. Niskolegirani čelici za ukovnje:
56NiCrMoV7, 55NiCrMoV6,...
2. Visokolegirani čelici s oko 5% Cr i 1...3% Mo za kalupe za tlačni lijev:
X32CrMoV3-3, X38CrMoV5-1, X40CrMoV5-1, X50CrMoV5-1,...
3. Visokolegirani W-Cr-V čelici za kalupe za tlačni lijev:
X30WCrV4-1, X30WCrV9-3,...

Visokolegirani čelici s ~5% kroma i 1-3% molibdena su od posebnog interesa jer su korišteni prilikom eksperimentalnog dijela rada. Uvedeni su u upotrebu 1930. god. te su razvijeni za izradu alata za tlačni lijev aluminijskih legura. Tipični predstavnici i kemijski sastavi ove grupe čelika dati su u tablici 2.

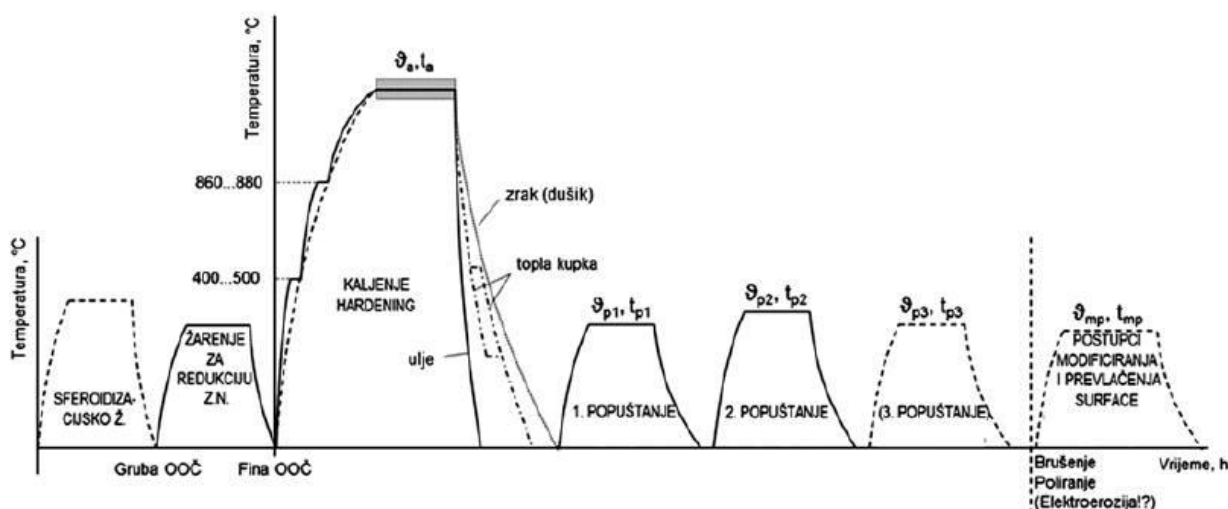
Tablica 1. Kemijski sastav visokolegiranih Cr- Mo-V alatnih čelika za topli rad

Oznaka čelika	Sastav, %				
	C	Si	Cr	Mo	V
VDEh					
X32 CrMoV 3 3	0,32	-	3	3	0,5
X38 CrMoV 5 1	0,4	1	5	1,3	0,4
X40 CrMoV 5 1	0,4	1	5	1,5	1
X50 CrMoV 5 1	0,5	1	5	1,5	1

Zakaljivi su na zraku pa se mogu koristiti za alate složenog oblika bez straha od deformacije. Neosjetljivi su na nagle promjene temperature. Zbog iznimnih svojstava neki od ovih čelika imaju primjenu i kao ultračvrsti konstrukcijski čelici. [1]

2.5. Toplinska obrada alatnih čelika za topli rad

Toplinska obrada značajno utječe na svojstva materijala. Kemijski sastav legure određuje temperature, vremena držanja i brzine hlađenja. Toplinska obrada alatnih čelika za topli rad sastoji se od toplinske obrade čitavog volumena (žarenje, kaljenje, popuštanje, starenje) te postupaka modificiranja i prevlačenja površine. Ne razlikuje se znatno od toplinske obrade uobičajenih konstrukcijskih čelika. Na slici 7 je prikazan slijed toplinske obrade.



Slika 7. Slijed postupaka toplinske obrade kod alatnih čelika [5]

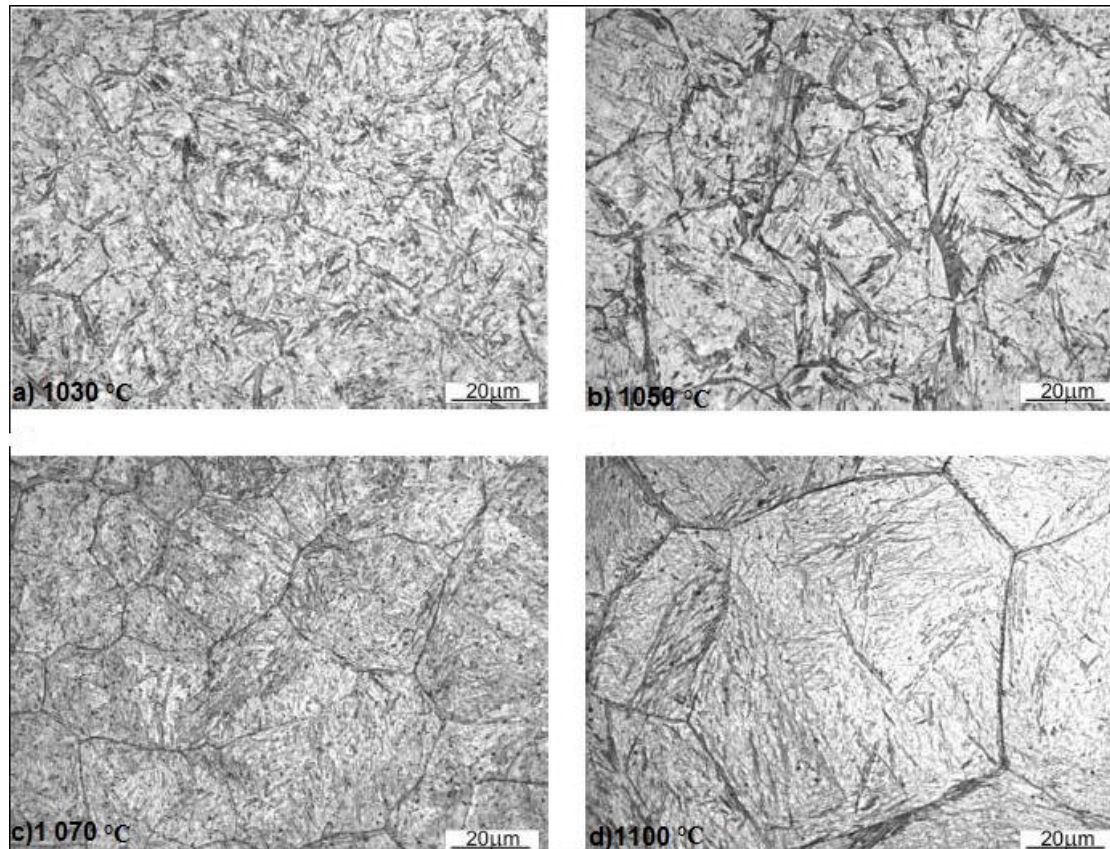
Na samom početku se nalazi sferoidizacijsko žarenje. Prilikom žarenja dolazi do prijelaza lamelarnih i mrežastih karbida u kuglasti oblik. Time se smanjuje tvrdoća čelika čime se olakšava njegova obradljivost. Zbog toga proizvođač obično isporučuje čelik u ovakvom stanju s mikrostrukturom feritne matrice i kuglastih karbida. Tipične temperature za kalupne materijale su od 700°C do 800°C na kojoj se drži dok se materijal ne progrije nakon čega se polako hladi u peći. Tvrdoća nakon žarenja je oko 215 HV. Ovakva tvrdoća mu ne omogućava dobra eksploatacijska svojstva pa se nakon završene mehaničke obrade čelik podvrgava drugim toplinskim obradama koje će ga dovest u željeno stanje. [8,9,10] .

Žarenje za redukciju zaostalih naprezanja se provodi nakon grube obrade odvajanjem čestica čime se uklanjaju zaostala naprezanja te se smanjuje rizik od deformacije pri kaljenju. Provodi se na temperaturi oko 600 °C ,gdje se drži 1-2 sata,nakon čega se hladi polagano u peći.

Iz slike 7 se vidi da je potrebno dva predgrijavanja zbog visokog udjela legirnih elemenata koji dovode do slabije toplinske vodljivosti što rezultira nejednakom zagrijanošću površine i jezgre. Rezultat ovoga su zaostala naprezanja koja mogu kasnije dovesti do pucanja obratka.

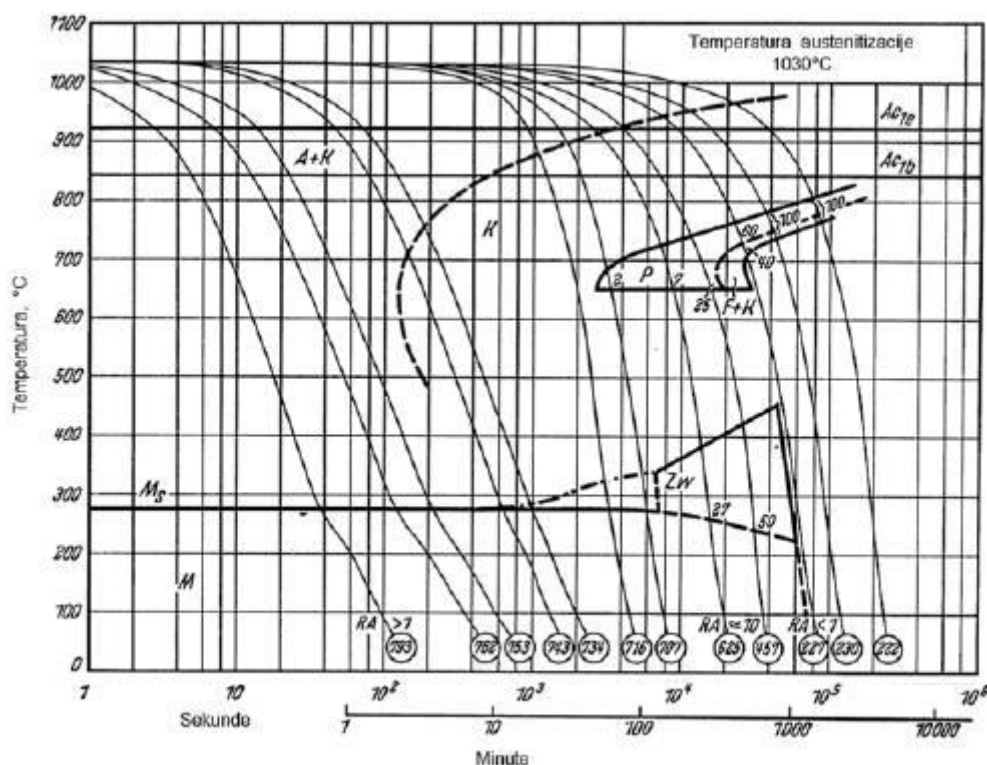
Tijekom austenitizacije alatnih čelika za topli rad nužno je primijeniti odgovarajuću zaštitu u cilju spriječavanja razugličenja, pougličenja i oksidacije. Mogu se koristiti peći sa zaštitnom atmosferom, vakumske peći te inertna solna kupka.

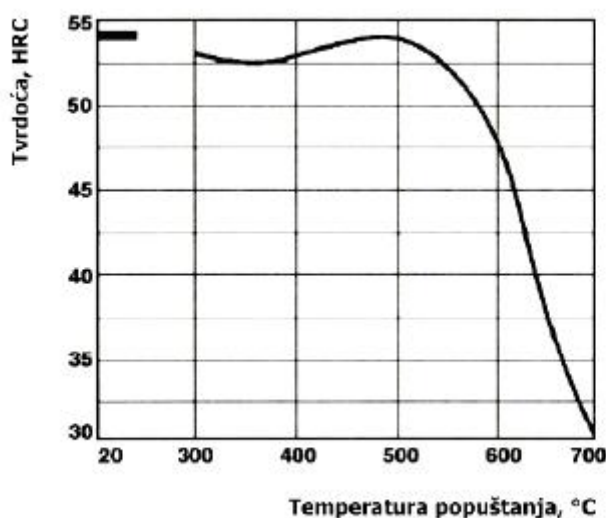
Temperature austenitizacije za ove čelike su između 980°C i 1050°C na kojoj se drže 15-30 minuta. Izbor temperature je kompromis između otapanja karbida i veličine zrna. Temperatura mora biti dovoljno visoka da omogući stvaranje austenita i otapanje karbida legirnih elemenata u njemu. Previsoka temperatura i predugo držanje na temperaturi austenitizacije mogu dovesti do rasta austenitnog zrna što se loše odražava na žilavost. (slika 8)



Slika 8. Mikrostruktura nakon kaljenja obzirom na različite temperature gašenja [6]

Preniska temperatura austenitizacije neće omogućiti otapanje dovoljne količine karbida koji povećavaju tvrdoću [10]. Visok iznos trajanja inkubacije (slika 9) ove čelike čini, osim u ulju i inertnom plinu, kaljivima i na zraku što rezultira manjim toplinskim naprezanjima i deformacijama alata nakon kaljenja. [1]

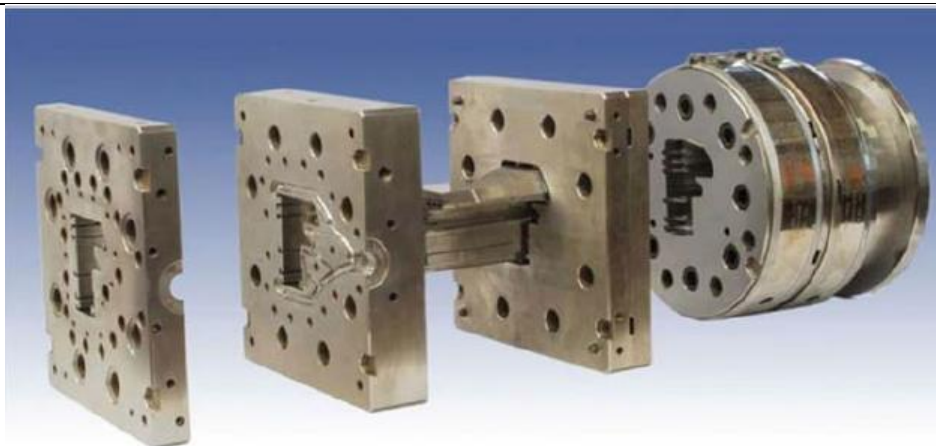




Slika 10 . Utjecaj temperature popuštanja na tvrdoću čelika X 38 CrMoV 5-3 [8]

Primjenu alatni čelici za topli rad najčešće nalaze kod lijevanja , alata za ekstruziju, alata za kovanje. Tlačni lijev je postupak kod kojeg se rastaljeni metal pod visokim tlakom uvodi u stalni kalup prilikom čega dolazi do velikih promjena temperature u kratkom vremenu. Odvija se preko tlačne komore u koji se dovodi rastaljeni metal. Komora je s jedne strane zatvorena pomičnim tlačnim klipom. Na drugoj se strani komore nalazi uljevni sustav koji rastaljeni metal vodi u kalup. Sila tlaka prenosi se hidrauličkim sredstvom s visokotlačnih pumpi na pogonski klip koji s tlačnim klipom čini jednu cjelinu. Kretanjem tlačnog klipa u komori potiskuje se rastaljeni metal visokim tlakom u kalupnu šupljinu. Zbog visokih brzina ubrizgavanja rastaljenog metala u kalup punjenje kalupa odvija se u vrlo kratkom vremenu, u nekoliko milisekundi popuni se čitav kalup. Odljevci mogu biti različitih dimenzija i gustoće površine.

Ekstruzija je proces oblikovanja koji se koristi za proizvodnju cijevi i posebno oblikovanih složenih punih ili šupljih profila (slika 11). Obradak predgrijan na temperaturu deformiranja pod visokim kontinuiranim tlakom protiskuje se kroz alat i oblikuje u zadani oblik proizvoda. Najčešće se koristi za aluminijske i bakrene legure te čelik.



Slika 11. Alat za ekstruziju prozorskih profila [12]

Kovanje je obrada materijala kod koje se promjena oblika i dimenzija predmeta u konačan proizvod odvija udarcima čekića ili bata po sirovcu koji je položen na nakovanj. Kovanje može biti strojno (bat ili preša) ili ručno te češće u toplom, a rjeđe u hladnom stanju. Na slici 12 prikazan je ukovanja za kovanje kuka za dizanje tereta.



Slika 12. Kalup za kovanje [13]

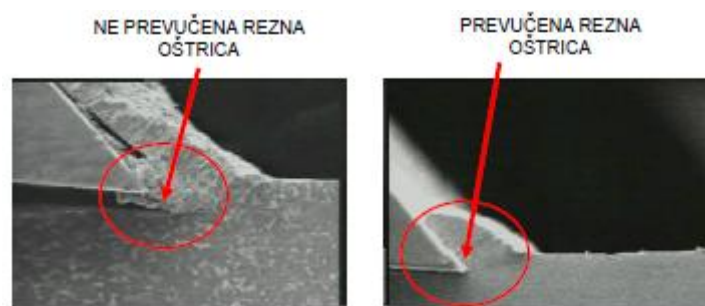
3. Postupci modificiranja i prevlačenja površina

3.1. Svrha prevlačenja površina

Trošenje materijala se nekada pokušavalo riješiti promjenom svojstava osnovnog materijala ili pronalaskom novog. Tehnički ili ekonomski razlozi, te dugotrajnost ovog postupka to često ne dopuštaju. Današnji pristup stavlja naglasak na površinsku obradu kojom će se postići neko svojstvo na znatno višoj razini od one koju ima u polaznom stanju. [12]

Glavni zahtjevi su:

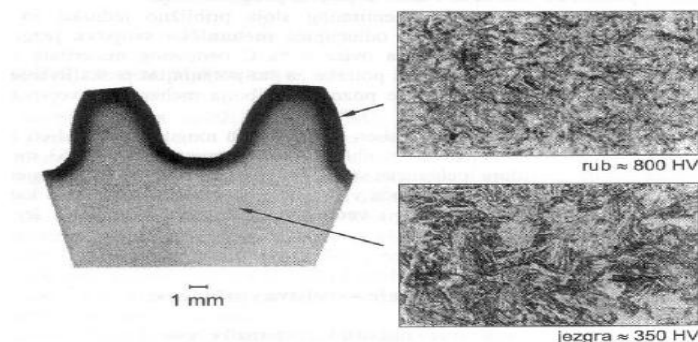
- povećanje otpornosti na trošenje (npr. kod reznih oštrica, slika 13)
- smanjenje koeficijenta trenja
- povećanje korozijske otpornost



Slika 13. Primjer poboljšane rezne sposobnosti primjenom prevlaka [15]

Prevlake su se nametnule kao rješenje koje će u konačnici pružiti kvalitetniji proizvod. Njihova struktura i svojstva su bitno drugačiji od osnovnog materijala.

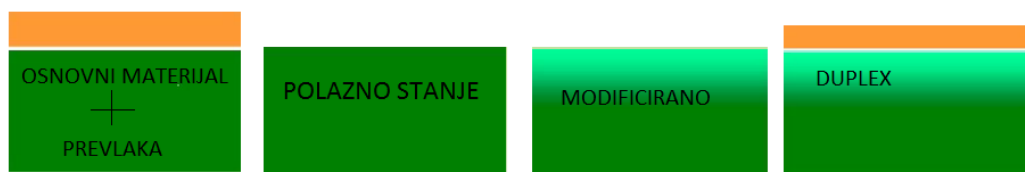
Omogućena različita svojstva jezgre i površine je poželjna u primjeni a najbolji primjer za to je zupčanic, čija 'mekana' jezgra omogućuje žilavo ponašanje u dinamičkim uvjetima rada a tvrda površina se suprotstavlja raznim vrstama trošenja (slika 14) [13].



Slika 14. Primjer različite tvrdoće i mikrostrukture kod zupčanika [16]

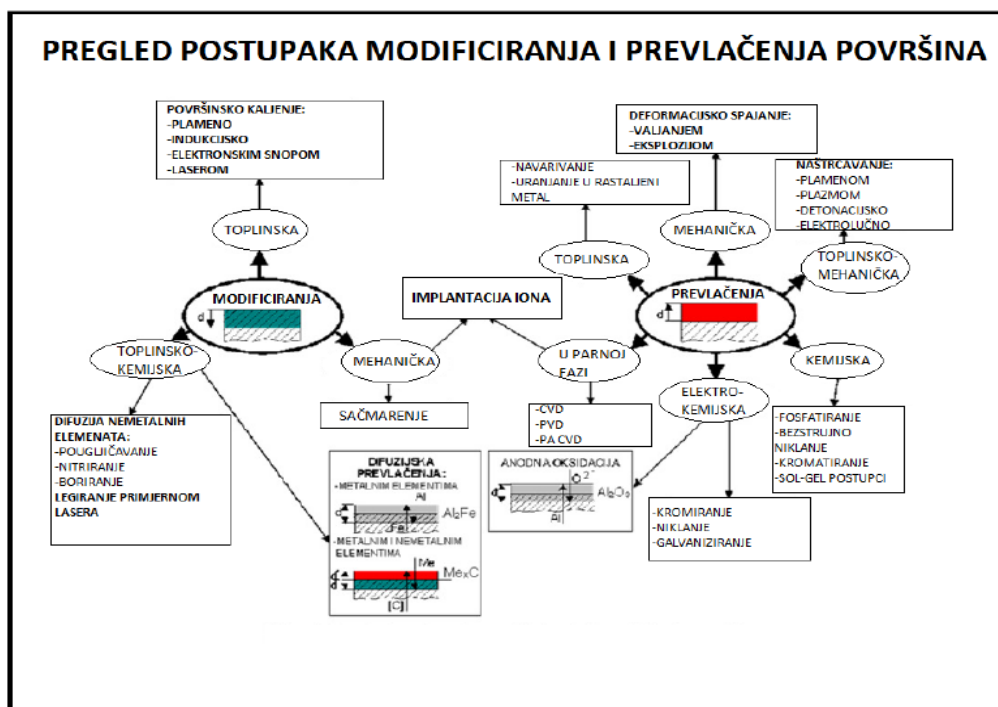
3.2. Podjela postupaka modificiranja i prevlačenja

Na osnovi temeljnih fizikalnih i kemijskih zakonitosti procesa izvršena je podjela i klasifikacija postupaka obradbe površina. Osnovna je podjela na postupke modificiranja i na postupke prevlačenja. Kod postupaka modificiranja površinski sloj nastaje od polazne površine prema unutrašnjosti metala dok se kod postupaka prevlačenja površinski sloj stvara na polaznoj površini (slika 15) [12]



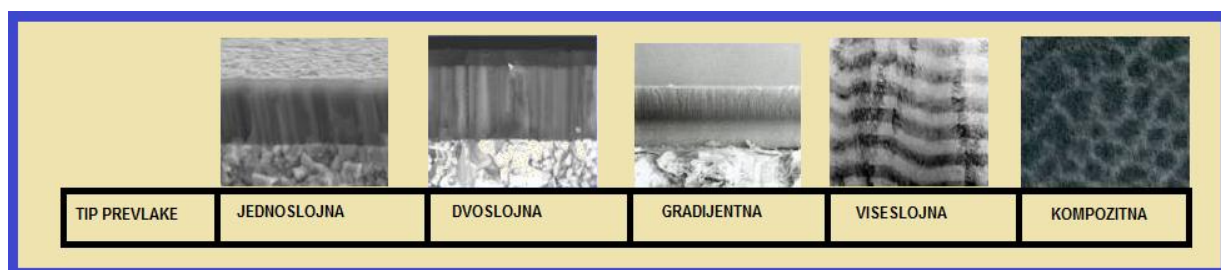
Slika 15. Osnovna podjela prevlaka [14]

Površinski slojevi se razlikuju od osnovnog obrađivanog materijala u pogledu kemijskog sastava, mikrostrukture, kristalne rešetke i drugih fizikalnih i kemijskih svojstava koji daju različita eksploatacijska svojstva. Modificiranje i prevlačenje površina može se provesti mehaničkim, toplinskim, kemijskim i elektrokemijskim procesima kao i kombinacijom dva ili više procesa. Podjela postupaka je prikazana na slici 16.



Slika 16. Shematski prikaz podjele postupaka površinske obrade [17]

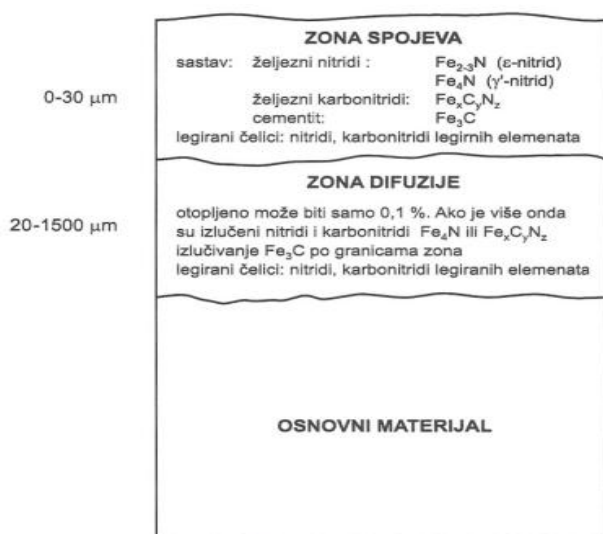
Razvoj prevlaka započeo je s prevlakama TiN i TiC. Pokazale su visoku otpornost na trošenje koje je značilo produljenje brzine rada i životnog vijeka prevučenih alata. Prevlake danas imaju brojnu primjenu u svim granama industrije. Idealne prevlake moraju ispuniti zahtjeve poput dobre prionjivosti na osnovni materijal, dovoljnu tvrdoću zbog otpornosti na abraziju, dovoljnu žilavost radi sprječavanja ljuštenja, dobru kemijsku postojanost, te prilagođenost podlozi. Postoje različite podjele prevlaka, no najčešće su dijele na jednokomponentne, višekomponentne, višeslojne, stupnjevite, kompozitne i višefazne (slika 17).



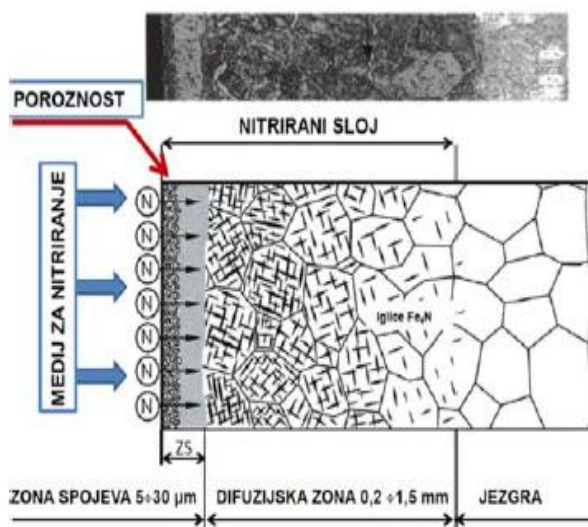
Slika 17. Različiti tipovi prevlaka [14]

3.3. Nitiranje

Nitiranje je toplinsko-kemijska obrada u kojoj se površinski sloj obratka obogaćuje dušikom. Najčešće se obavlja na temperaturi 500-600°C u sredstvu koje otpušta dušik. Sredstvo može rastaljena sol, plin ili plazma. Ukoliko sredstvo osim dušikom površinu obogaćuje i ugljikom govorimo o nitrokarburiranju. Nitiranjem se postiže veća tvrdoća površine te bolja otpornost na trošenje i koroziju. Površinski sloj dobiven nitiranjem sastoji se od zone spojeva i difuzijske zone. Zonu spojeva čini vanjski kompaktni sloj (debljine do 30 μm), koji se sastoji od nitrida željeza (Fe_{2-3}N , Fe_4N) koji nastaje kad se premaši rasvorljivost dušika u osnovnom stanju. [8,9]. Kod legiranih čelika u ovoj zoni također se pojavljuju nitridi legirajućih elemenata ($\text{Fe}_x\text{C}_y\text{N}_z$) te cementita (Fe_3C) (slike 18, 19) [8,9]



Slika 18. Shema površine nakon nitiranja [8]



Slika 19. Shematski i stvarni prikaz mikrostrukture nakon nitiranja [9]

Plazmatsko nitriranje ili ionitriranje je toplinsko-kemijski postupak površinske obrade materijala u plinu koji se pod djelovanjem topline razlaže na ione i anione. Plin za nitriranje se uvodi u vakumsku komoru čije stjenke u procesu predstavljaju anodu dok obrađivani predmet predstavlja katodu. [8,9]. Djelovanjem visokog napona raspona 400-1200 V molekule plina disociraju i ioniziraju nakon čega će tako dobiveni ioni djelovanjem energije uspostavljenog elektrostatskog polja velikom brzinom udarati i difundirati u površinu obrađivanog predmeta .

Zbog velike topline koja se razvija udaranjem iona na površinu obratka ionizirani plin osim sredstva za nitriranje ujedno predstavlja i izvor topline za proces. Prilikom udara iona izbijaju se atomi željeza koji se vežu sa visokoreaktivnim dušikom iz plazme nakon čega nastaje željezni nitrid koji se adsorbira ili taloži na površini obratka. [8,9]. Zbog neprekidnog udaranja iona dušika dolazi do disocijacije nataloženih nitrida čime oslobođeni dušik potom dijelom difundira u obrađivani materijal a dijelom se vraća u plazmu gdje nastaje sudjelovanju Fe -nitrida i atomarnog dušika. Također je bitno spomenuti kako udaranjem iona dolazi do čišćenja površine od oksida i drugih nečistoća [8]. Kao i kod običnog nitriranja dobije se difuzijska zona i zona spojeva(koju je ovim postupkom moguće izbjeći).

Prednosti postupka su mogućnost izbjegavanja zone spojeva koja je ako se dobije žilavija, velike adhezije i manje porozna u odnosu na istu dobivenu kod ostalih postupaka nitriranja. Brz je i ekološki prihvatljiv, prikladan za automatizaciju uz relativno niske troškove obzirom na druga nitriranja. Slojevi su veće čistoće i žilaviji.

Nedostaci plazmatskog nitriranja su visoki investicijski troškovi nabave uređaja oprema i visoka ulaganja u opremu koja zahtjeva stručnog operatera. Postupak je kompliciran i zahtjeva strogo propisane parametre (tlak i protoci plinova, napon i struja plazme, temperatura, trajanje nitriranja). Prilikom hlađenja može doći do pojave krhkosti popuštanja. Predmete s dubokim rupama i ostrim bridovima je teže nitrirati na ovaj način. [8]

3.4. KEMIJSKO PREVLAČENJE IZ PARNE FAZE

3.4.1 Postupak CVD

CVD (eng. *Chemical Vapour Deposition*) je postupak nanošenja slojeva u parnoj fazi kemijskim putem koji uključuje interakciju između smjese plinova u aktiviranom okolišu (toplina, svjetlo, plazma) i površine zagrijanog obratka.

Princip se temelji na disocijaciji plinova i kemijskim reakcijama u vakuumskoj komori peći, pri čemu nastaje gusti, kruti i stabilni sloj prevlake na supstratu. [12]. Visoka temperatura nanošenja, viša od svih temperatura popuštanja čelika, raspona 800 – 1000 °C je najveći nedostatak CVD postupka.

Zato se najčešće primjenjuje kod prevlačenja tvrdih metala i keramike kojima je temperatura sinteriranja znatno viša dok je prevlačenje čelika problematično zbog previsoke temperature (iznad temperature popuštanja) koja će dovesti do mikrostrukturnih promjena i potrebe za naknadnom toplinskom obradom [8]. Ovisno o sastavu reakcijskog plina mogu se postići prevlake karbida (TiC, VC, W₂C, SiC, B₄C, Cr₇C₃), nitrida (TiN, ZrN, BN), karbonitrida (Ti(C,N)) ili keramički slojevi (Al₂O₃).

Postoji veliki broj varijanti CVD-a koji zahtijevaju različitu aparaturu. Ipak neki dijelovi su uvijek zajednički:

- Sustav za dobavu plinova
- Reakcijska komora

Sastoji se od:

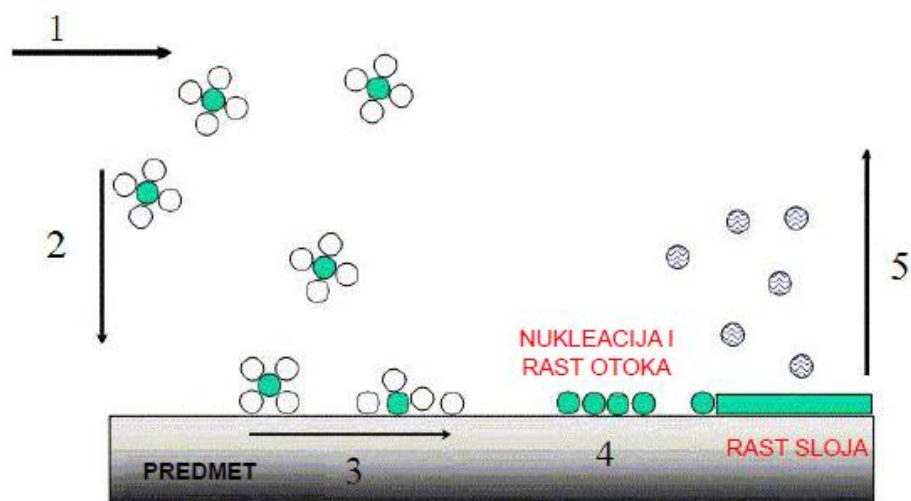
- Reakcijskog prostora unutar kojeg se odvija taloženje
 - Držača obratka
 - Grijača
- Sustav za rukovanje i odvođenje otpadnih elemenata

Glavna zadaća sustava za dobavu plinova je stvaranje plinovitog prekursora i njegova dobava u reakcijsku komoru. Prekursor je kemijska supstanca koja sudjeluje u kemijskoj reakciji kojom nastaje neka druga supstanca. Nositelj je glavnog elementa prevlake. [17] Ovisno o tome da li je polazni materijal krutina, plin ili tekućina nalazimo različite izvedbe. Za krutinu je potrebno osigurati uvjete i opremu za sublimaciju a tekućini za isparavanje.

Najjednostavnije je raditi s već ‘gotovim’ plinovima koje treba samo dostaviti u reakcijsku komoru. Prekursor se do reakcijske komore dostavlja strujom vodika(reaktivan) ili argona (inertan). [14,17,18]

Reakcije za dobivanje prevlake (slika 20) se mogu se postići sljedećim djelovanjima [14,17,18]:

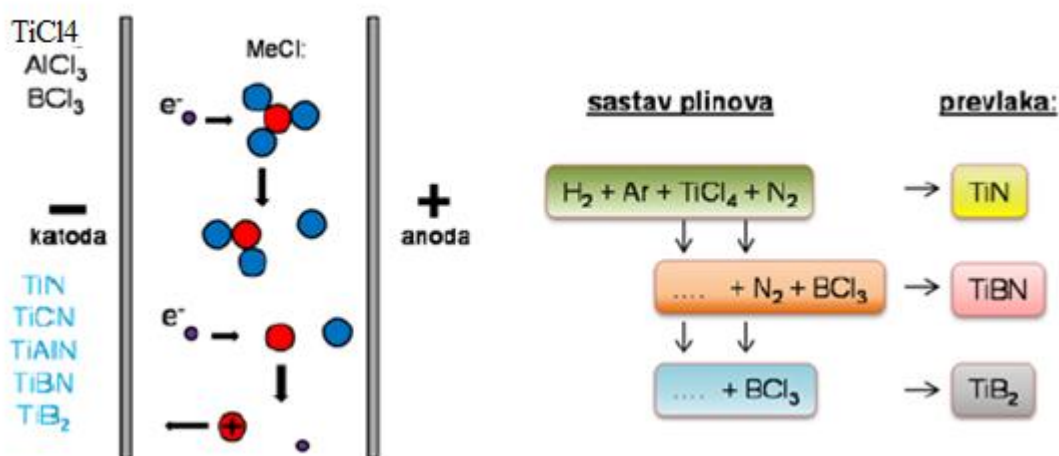
- Toplinskim procesima
- Procesima u plazmi
- Energijom fotona



Slika 20. Proces nanošenja CVD prevlake [8]

3.4.2 PACVD

PACVD (eng. *Plasma Assisted Chemical Vapour Deposition*) je proces koji koristi plazmu kao aktivacijski mehanizam za pokretanje reakcija koje će omogućiti depoziciju prevlake pri znatno nižim temperaturama od klasičnog CVD postupka. Plin će poprimiti stanje plazme kad se zagrije na dovoljno visoke temperature prilikom čega dolazi do razlaganja molekula plina na atome ($H_2 \rightarrow 2H$) koji postaju ionizirani te se plazma sastoji od pozitivno nabijenih iona, negativno nabijenih elektrona i neutralnih neioniziranih atoma (slika 21).

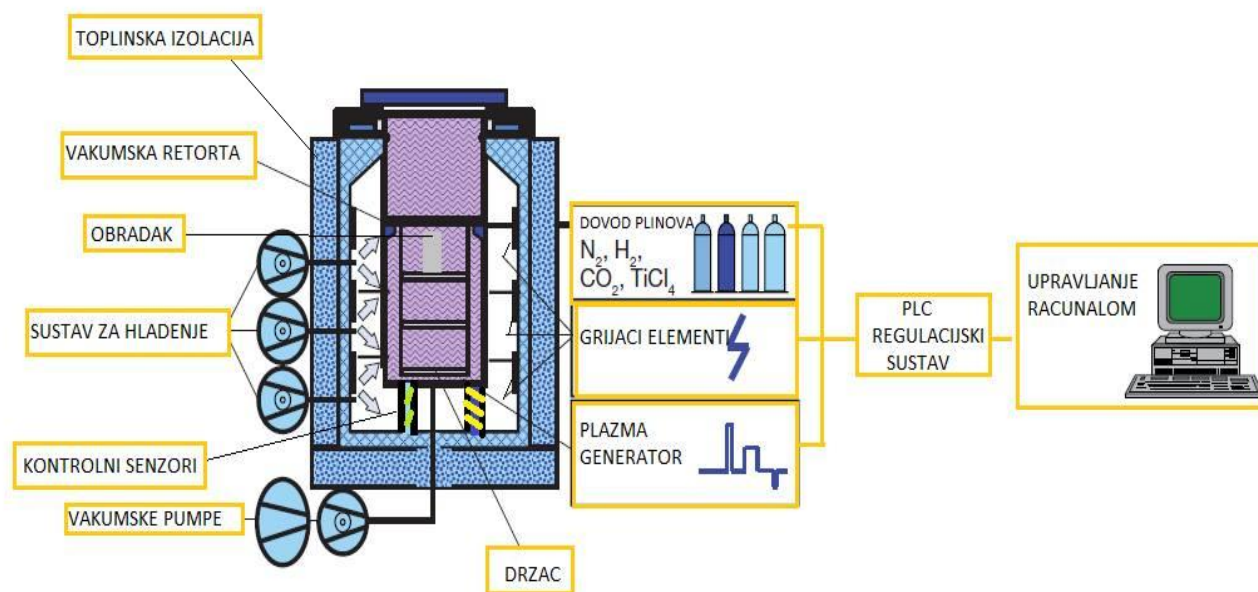


Slika 21. Djelovanje plazme kod PA CVD postupka [9]

Obzirom na to da je temperatura ionizacije ekstremno visoka ($>5\,000\text{K}$) za to je potrebna velika količina toplinske energije. Primjerice, zagrijavanjem molekule vodika do temperature 3700 K postigla bi se samo 10% ionizacija. Za postizanje visokog stupnja ionizacije se znatno praktičnijim pokazalo korištenje električne energije, posredstvom izboja struje, koji će inicirati kemijske reakcije u plinu. Obzirom na način dobivanja izboja razlikujemo plazmu istosmjerne struje, plazmu izmjenične struje, radio frekventnu plazmu i mikrovalnu plazmu [14,17,18]

Glavni dijelovi PACVD uređaja (shematski prikazanog na slici x) su:

- vakumska komora s grijačima
- vakumska crpka
- sustav za dobavu plinova (N_2 , Ar , H_2 , CH_4) i prekursora (TiCl_4 , BCl_3)
- generator plazme
- sustav za neutralizaciju nusprodukata prevlačenja
- PLC regulacijski sustav [16].



Slika 22. Shematski prikaz PACVD uređaja [7]

Plazma se uspostavlja između uzorka na držaču koji predstavlja katodu i uzemljene stijenke reaktora. Uzorak se grije posebnim grijačima i djelovanjem plazme[19]. Na postupak utječu napon izboja, gustoća struje, protok plinova (nosača prekursora i onih koji čine plazmu) te kapacitet reaktora. Svi ovi parametri određuju točno određeni tip prevlake. Promjena reaktora u kojem se provodi taloženje zahtijeva optimizaciju i nove parametre za dobivanje jednake prevlake.

Glavni nedostatak CVD-a je previsoka temperatura prevlačenja koji dovodi do promjene dimenzija obradaka (800-1000). PVD je izbjegao taj problem zbog znatno nižih temperatura prevlačenja (200-500). Ipak, zbog potrebe za 'linijom vidljivosti' između izvora materijala prevlake i površine obratka, često treba rotirati obradak sto kod dijelova velikih masa i složene geometrije često nije izvedivo.

PACVD nastoji objediniti prednosti CVD-a i PVD-a.

Poboljšanje postupka CVD u smjeru sniženje radne temperature obrade na 450 do 600°C ostvareno je ionizacijom plinova (N_2 , Ar, H_2) u vakuumskoj komori peći i ubrzavanjem kemijskih reakcija upotrebom plazme. Također, postupak PACVD omogućuje

obradu velikih i teških alata bez rotacije i nanošenje jednolične prevlake na alate složene geometrije i oblika te prevlačenje provrta. Mogućnost prethodnog plazmatskog nitriranja omogućuje stvaranje potpornog sloja i bolje prionjivosti prevlake u slučajevima niže tvrdoće osnovnog materijala, što je čest slučaj kod alatnih čelika za topli rad. Stoga je navedeni PACVD postupak pogodan za obradu velikih i kompleksno oblikovanih alata izrađenih i od alatnih čelika za topli rad[19].

Tablica 2. Prikaz prevlačenja u parnoj fazi [9]

	PVD	CVD	PACVD
Temperatura (°C)	200-500	800-1000	470-580
Kaljenje poslije prevlačenja	ne	potrebno	ne
Pomicanje šarže	potrebno	ne	ne
Površina	glatka	gruba	vrlo glatka
Poliranje poslije prevlačenja	ovisno	potrebno	ne
Duplex proces	ne	ne	moгуće
Prionjivost na tvrde metale	vrlo dobra	vrlo dobra	prosječno
Troškovi održavanja	vrlo visoki	niski	niski
Troškovi pogona	visoki	niski	niski
Troškovi ulaganja	visoki	niski	prosječni

Tablica 3. Karakteristike titanovih prevlaka [9]

Prevlaka	Boja prevlake	Tvrdoća HV 0,010	Temperatura	Upotreba
TiN	zlatna	2500	500°C max	Univerzalna prevlaka
TiCN	siva	3200	450°C max	Prevlaka više tvrdoće od TiN
TiAlN	ljubičasta prema crnoj	3400	700°C max	Visoka otpornost oksidaciji
TiB ₂	srebrna	5000	900°C max	Visoka otpornost abraziji
TiBN	brončana	4000	750°C max	Bolja prionjivost od TiB ₂

Razvoj prevlaka započeo je s prevlakama TiN i TiC. Pokazale su visoku otpornost na trošenje koje je značilo produljenje brzine rada i životnog vijeka prevučenih alata. Prevlake danas imaju brojnu primjenu u svim granama industrije. Idealne prevlake moraju ispuniti zahtjeve poput dobre prionjivosti na osnovni materijal, dovoljnu tvrdoću zbog otpornosti na abraziju, dovoljnu žilavost radi sprječavanja ljuštenja, dobru kemijsku postojanost, te prilagođenost podlozi. Postoje različite podjele prevlaka, no najčešće su dijele na jednokomponentne, višekomponentne, višeslojne, stupnjevite, kompozitne i višefazne.

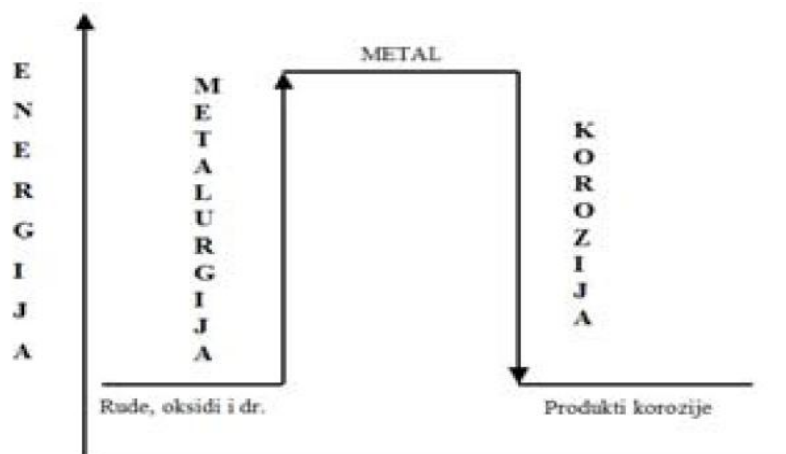
4. Ispitivanje otpornosti na koroziju

4.1. Klasifikacija korozijskih procesa

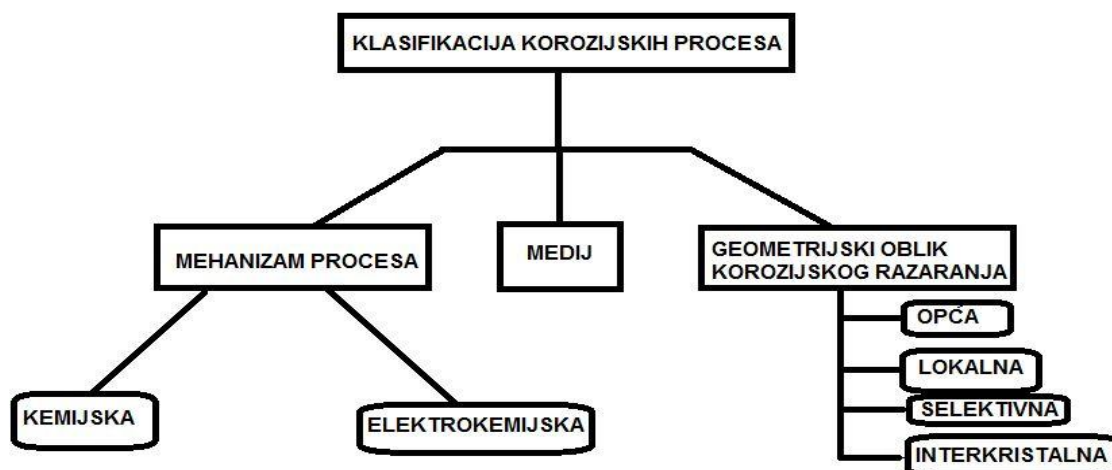
Moderna industrija i tehnološki produkti koje susrećemo u svakodnevnici su gotovo neizvedivi bez konstrukcijskih materijala, dobivenih iz sirovina koje pronalazimo u prirodi.

Kroz čitavu povijest čovjek pronalazi i koristi razne materijale koje će oblikovanjem i prerađivanjem pretvoriti u proizvode koje će koristiti za razne svrhe. Materijali koje pronađemo u prirodi se nalaze u stanju ravnoteže sa kemijskim reakcijama na koje utječu razni atmosferski čimbenici. Unazad tisuće godina došlo se do spoznaje kako materijali koje nalazimo u prirodi i njihova svojstva nisu dovoljni da odgovore na zahtjeve koji se pred njih postavljaju. Zbog tog razloga se konstrukcijski materijali prerađuju čime im se mijenja kemijski sastav a time i svojstva, koja budu poboljšana ukoliko je postupak napravljen na odgovarajući način. Unos energije je neophodan za promjenu kemijskog sastava. Kod takvih materijala postoji prirodna težnja za povratak u stanje prije prerade. Unesena energija ostaje prikrivena u strukturi materijala i otpušta se čim za to nastanu uvjeti. Povratak u početno prirodno stanje se manifestira korozijom degradacijom materijala koja dovodi do gubitka uporabne vrijednosti proizvoda. Ovaj proces je prikazan na slici 24 [15].

Korozija je proces nenamjernog razaranja konstrukcijskog materijala uzrokovana fizikalnim, kemijskim i biološkim djelovanjem. Riječ korozija dolazi od latinske riječi *corrodere*, što znači nagristi. Na slici 24 je prikazana najčešća podjela korozijskih procesa.



Slika 23. Priroda korozijskog procesa [18]



Slika 24. Klasifikacija korozijskih procesa [17]

U ovom radu se ispituje opća korozija PACVD prevlaka jer se parametri dobiveni elektrokemijskim ispitivanjima (brzina korozije, polarizacijski otpor) odnose upravo na navedeni tip korozije. Opća korozija je najrašireniji najmanje i najmanje opasan oblik korozije koji nastupa jednolično po cijeloj površini (slika 25). Opću koroziju uobičajeno nazivamo hrđanje. Intenzitet korodiranja se mjeri gubitkom mase koji se iskazuje mm/god (tablica 4).

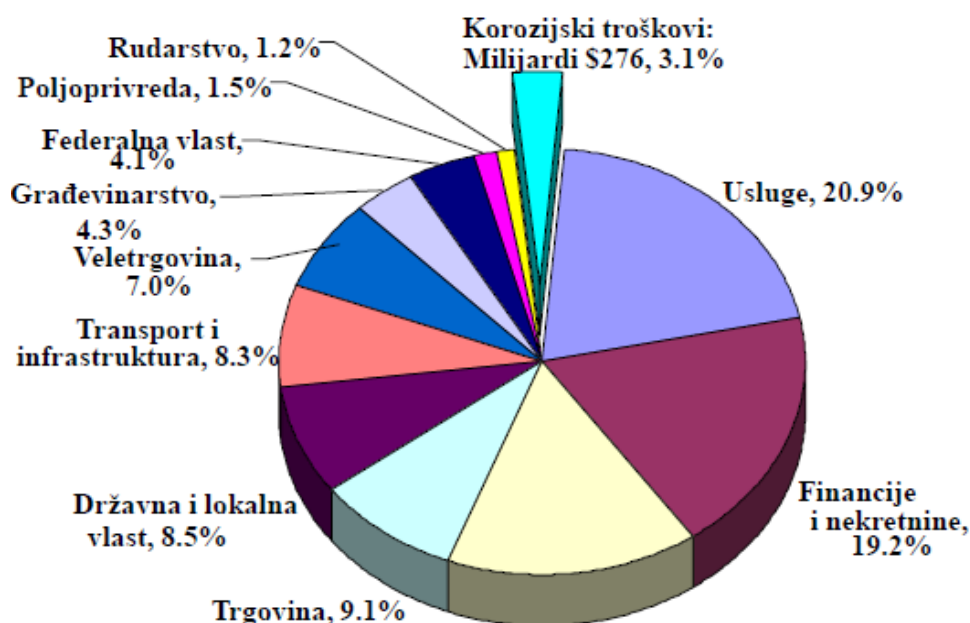
Tablica 4 . Stupnjevi postojanosti na opću koroziju [15]

STUPANJ	OPIS POSTOJANOSTI	SMANJENJE DEBLJINE LIMA(mm/god)
0	potpuna	<0,11
1	postojano	0,11.....1,1
2	slabo postojano	1,1.....11
3	nepostojano	>11



Slika 25. Primjer opće korozije [17]

Iako je zaštita materijala poznata još od doba starog Egipta, još u prvoj polovici 20. stoljeća nije se pridavalo puno pozornosti zaštiti materijala od korozije. Ipak, brojne studije su pokazale da bi se moglo uštedjeti značajna sredstva primjenom adekvatnih mjera zaštite od korozije (slika 26). Investiranjem kapitala u zaštitu materijala dobiva se produženi vijek trajanja konstrukcija, pa tako i produženi rok trajanja tehničkog zastarijevanja, odnosno uloženi kapital se isplatio u pogledu dužeg vijeka trajanja konstrukcija [2]



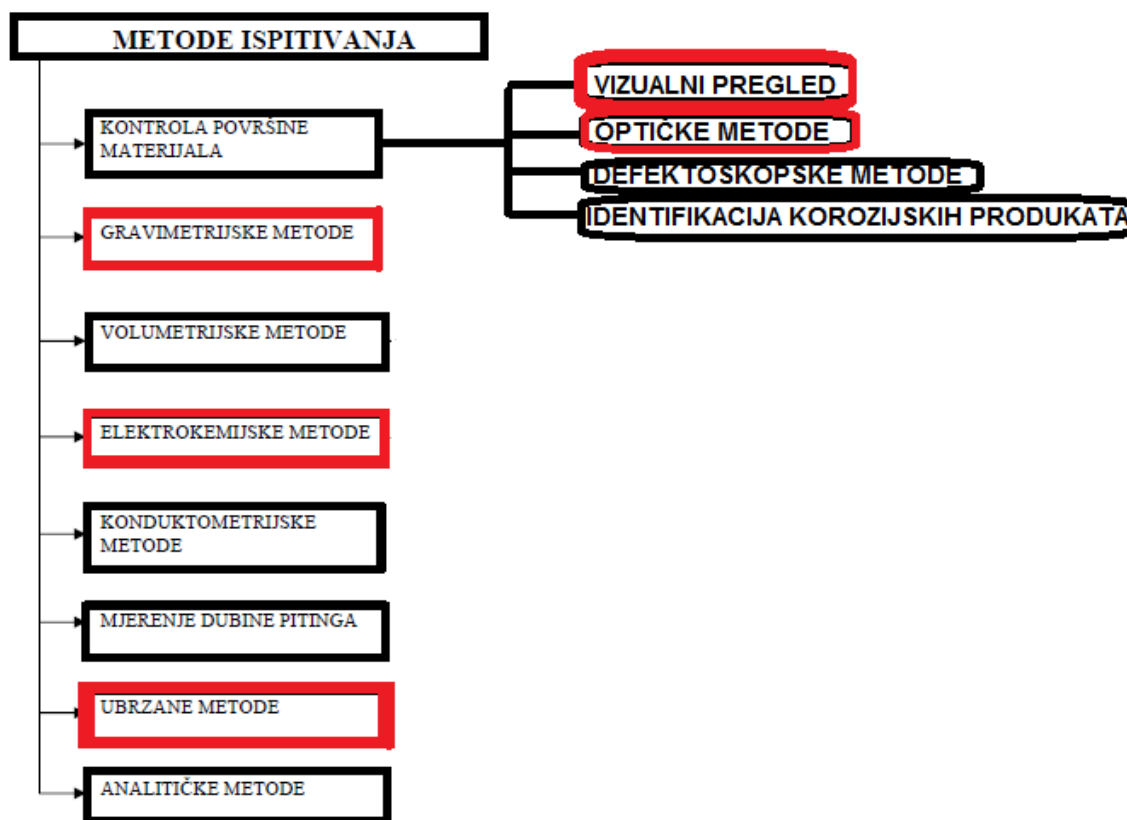
Slika 26. Troškovi uzrokovani korozijom u SAD –u 2000 god [6]

4.2. Metode ispitivanja korozije

Ispitivanje korozije može biti:

- Laboratorijsko
- Pogonsko
- Terensko

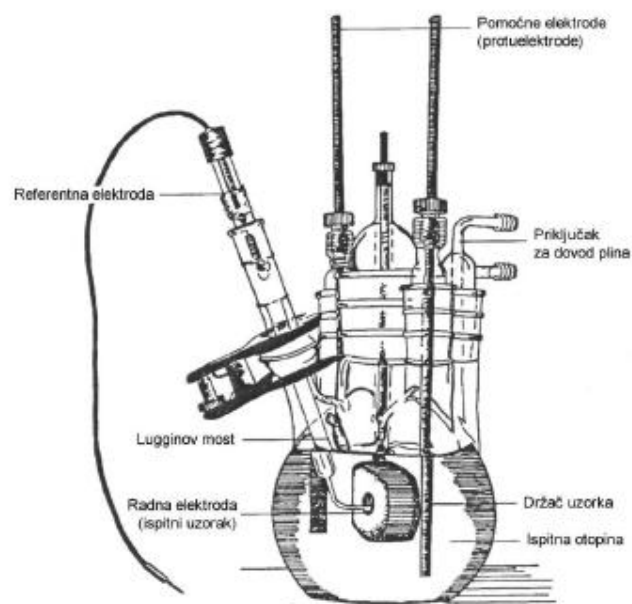
Glavna razlika između ovih ispitivanja je u tome što se tokom laboratorijskih uobičajeno koriste ispitni uzorci i ubrzane metode dok se kod pogonskih i terenskih ona odvijaju na stvarnim predmetima od uporabne vrijednosti. Na slici 27 prikazane su metode ispitivanja korozije. One koje su korištene u eksperimentalnom dijelu rada označene su crvenim obrubom.



Slika 27. Metode ispitivanja korozije

4.3. Elektrokemijska korozijska ispitivanja

Elektrokemijska priroda procesa korozije omogućava primjenu raznih elektrokemijskih mjernih tehnika za određivanje intenziteta korozije. Razlikuju se tehnike s istosmjernom strujom (DC – tehnike, engl. direct current technics) i tehnike s izmjeničnom strujom (AC – tehnike, engl. alternating current technics). Pri elektrokemijskim ispitivanjima procesa korozije DC – tehnikama upotrebljavaju se polarizacijske metode mjerenja (potenciostatska i galvanostatska polarizacija). Potenciostatska polarizacija se provodi uporabom posebnog uređaja – potenciostata, pomoću kojega se na mjernoj elektrodi uspostavlja određeni potencijal, a mjeri se struja odziva sustava. Kod galvanostatske polarizacije, na mjernoj elektrodi se uspostavlja određena struja, a mjeri se napon odziva sustava. Za mjerenje se koristi uređaj galvanostat. Uspostavljeni potencijal odnosno struju moguće je kontinuirano polako mijenjati i pratiti odziv, pa se u tom slučaju radi o potenciodinamičkim i galvanodinamičkim mjerenjima. Radna elektroda je ispitni uzorak, pripremljen u obliku valjka promjera Ø16 mm, što odgovara veličini držača radne elektrode. Elektrolitu je izložena površina od 1 cm². Referentna elektroda je elektroda poznatog potencijala koja ne sudjeluje u strujnom krugu već se pomoću nje samo mjeri potencijal radne elektrode. U laboratorijskim uvjetima se uglavnom primjenjuje zasićena kalomel elektroda, ZKE, standardnog elektrodnog potencijala +0,242 V u odnosu na vodikovu elektrodu. Nije direktno uronjena u ispitni elektrolit, već se pomoću Lugginovog mosta približava radnoj elektrodi (slika 28).



Slika 28. Elektrokemijski reaktor [9]

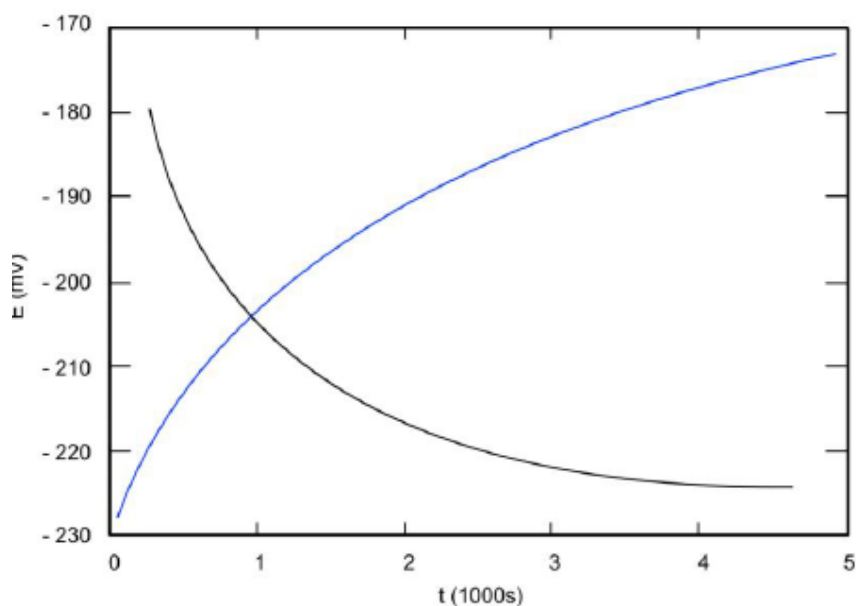
4.3.1. Određivanje korozijskog potencijala

Prije početka polarizacijskog mjerenja potrebno je da se sustav metal-elektrolit stabilizira. To znači da se nakon uranjanja u elektrolit, električni krug između radne i protuelektrode pusti otvorenim, a razlika potencijala između referentne i radne elektrode se prati kao funkcija vremena. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji je jednak potencijalu otvorenog strujnog kruga E_{ok} ili korozijskom potencijalu E_{kor} . Na površini metala koji je uronjen u elektrolit uspostavlja se stacionarno stanje, anodna struja otapanja metala i katodna struja redukcije su istog iznosa, ali suprotnog smjera ($I_a = I_k = I_{kor}$).

Praćenjem vremenskih promjena stacionarnog potencijala otvorenog strujnog kruga E_{ok} , moguće je dobiti podatak o korozijskom ponašanju ispitivanog uzorka u određenom mediju:

- pozitivne vrijednosti E_{ok} ukazuju na stabilnost elektrode (imunost uzorka u ispitnoj vodenoj otopini),
- negativne vrijednosti E_{ok} ukazuju na nestabilnost odnosno na otapanje (koroziju),
- ako se vrijednosti mijenjaju od negativnih prema pozitivnim dolazi do spontane pasivacije.

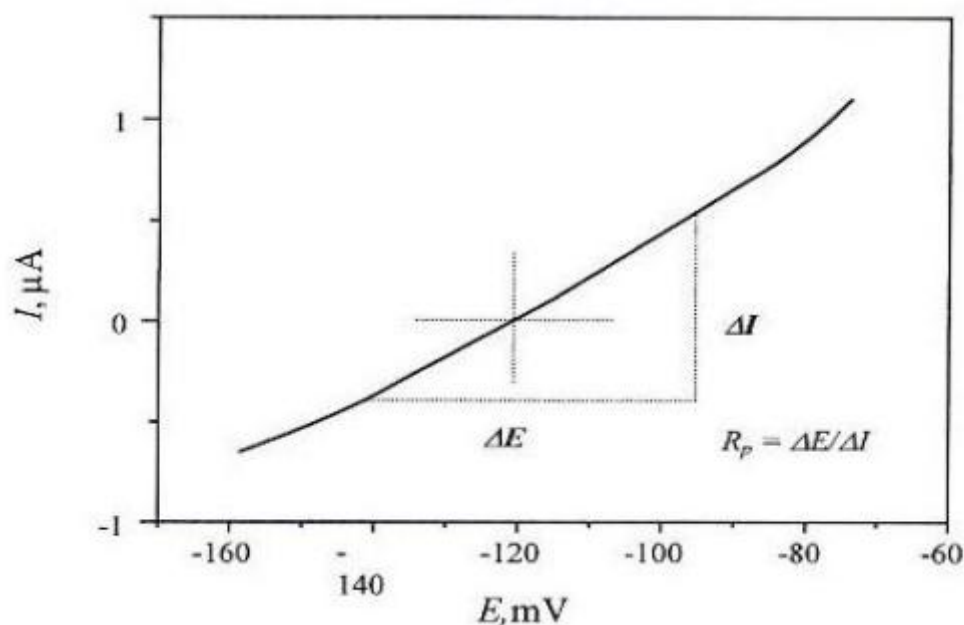
Krivulje u dijagramu $E-t$ mogu izgledati kao na slici 29, a ovise o vrsti materijala koji se ispituje [2].



Slika 29. Tipične krivulje kod mjerenja korozijskog potencijala [17]

4.3.2. Određivanje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor ili otpor Faradayevoj reakciji (R_p) se definira kao otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. On se određuje u odnosu na potencijal otvorenog strujnog oko područja polarizacije (± 20 mV) gdje prema Mansfieldu nalazi linearan omjer jakosti struje i potencijala (slika 30).



Slika 30. Linearna polarizacija [17]

Veće vrijednosti tog omjera, koji predstavlja polarizacijski otpor ukazuju na bolju otpornost na koroziju ispitivanog uzorka u elektrolitu u kojem se nalazi.

4.3.3. Određivanje brzine korozije-Tafelova ekstrapolacija

(1)

Metoda Tafelove ekstrapolacije temelji se na Butler -Volmerovoj jednačbi kojom je opisana ukupna struja koja prolazi kroz granicu faza na kojoj se odvijaju jedna anodna i jedna katodna reakcija, a koje nisu pod difuzijskom kontrolom

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[\frac{(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] - \exp \left[\frac{-\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{RT} \right] \right\} \quad (1)$$

j – gustoća struje [$\mu\text{A}/\text{cm}^2$]

j_0 – gustoća struje izmjene

η – prenapon,

$\eta = E - E_0$ [mV]

z – broj elektrona

F – Faradayeva konstanta,

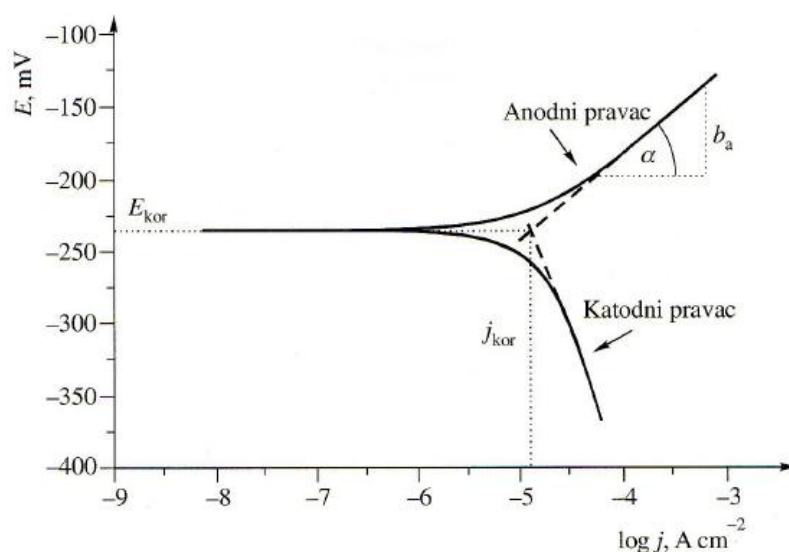
$F = 9,648 \cdot 10^4 \text{ C mol}^{-1}$

R – opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

T – Termodinamička temperatura [K]

α – koeficijent prijenosa (vrijednost od 0 do 1)

Rezultati dobiveni anodnom i katodnom polarizacijom u širokom području potencijala od korozijskog potencijala ($E = E_{\text{kor}} \pm 250 \text{ mV}$) prikazuju se grafički u linearno-logaritamskom obliku ($E - \log j$) (slika 31).



Slika 31. Tafelova krivulja [16]

4.3.4. Ispitivanje u slanoj komori

Ispitivanjima u slanoj komori simulira se morska atmosfera pri čemu se razrijeđena otopina NaCl raspršuje u vidu magle na ispitivane uzorke. Ta se ispitivanja provode sukladno normi HRN EN ISO 9227:2012 (tablica 5).

Tablica 5. Ispitivanje u slanoj komori

Trajanje ispitivanja, h	Prema dogovoru
Temperatura ispitnog prostora, °C	35±2
Volumen ispitnog prostora, L	Min 400
Temperatura ovlaživača komprimiranog zraka, °C	45-50
Tlak komprimiranog zraka, bar	0.7-1.4
Ispitna otopina	5 % NaCl
pH otopine	6.5 - 7.2

Eksperimentalni dio

6. Plan i provedba ispitivanja

6.1 Izbor materijala i priprema uzoraka

U eksperimentalnom djelu rada korišteni su čelici za topli rad X38CrMoV5-3 proizvođača KIND & CO., Edelstahlwerk i čelik X 37CrMoV5-1 proizvođača Böhler Uddelholm GmBh, kemijskih sastava prikazanih u tablici 6.

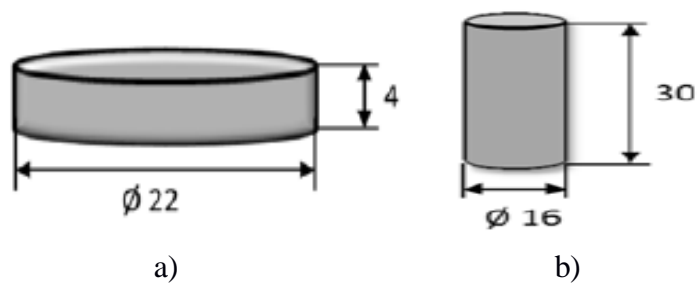
Tablica 6. Prikaz kemijskih sastava zadanih čelika

Proizvuđač/ Oznaka	Oznaka	C	Cr	Mo	V	Si	Mn	W	Co
KIND& CO RPU-ESU	1.2367 X38CrMoV5-3	0,38	5,00	3,00	0,50	0,40	0,40	-	-
Uddeholm Vida 1 ESR	1.2343 X37CrMoV5-1 H11	0,38	5,00	1,30	0,40	1,00	0,40	-	-

U daljnjem ispitivanju čelici navedeni tablicom 6 označeni su oznakom **A** (X38CrMoV5-3) i **B** (X 37CrMoV5-1). Prema provedenoj toplinskoj obradi ispitni uzorci su označeni slijedećim broječanim oznakama:

- 0 - kaljeno i popušteno stanje bez prevlake,
- 1 – kaljeno, popušteno i nitrirano u plazmi,
- 2 – kaljeno, popušteno nitrirano u plazmi i prevučeno prevlakom PACVD TiN/TiCN
- 3 - kaljeno, popušteno nitrirano u plazmi i prevučeno prevlakom PACVD TiN/TiBN

Navedeni čelici su tipični predstavnici alatnih čelika za topli rad. Uz zadovoljavajuću tvrdoću i žilavost imaju i visoku otpornost na popuštanje stoga svoju primjenu nalaze u izradi kalupa za tlačni lijev, alata za ekstruziju i kovanje [2]. Čelik je isporučen u obliku šipki dimenzija 220x50x260 mm. Za korozijska ispitivanja elektrokemijskim metodama te u slanoj komori izrađeni su uzorci prikazani na slici 32. Izrada uzoraka je izvršena na FSB –u u Laboratoriju za toplinsku obradu.



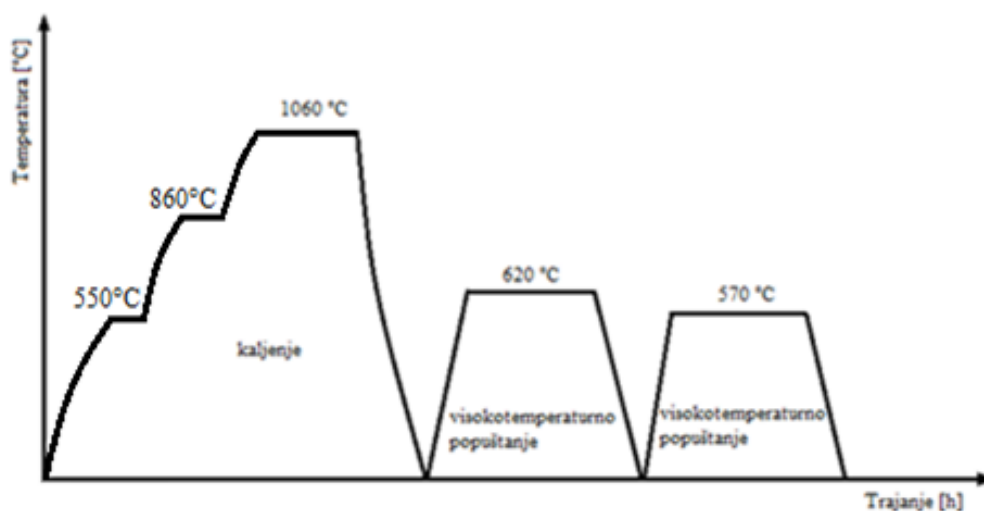
Slika 32. Uzorci za ispitivanje otpornosti na koroziju [7]:

- a) uzorak za ispitivanje u slanoj komori,
- b) uzorak za ispitivanja elektrokoroziije

6.2 Toplinska obrada uzoraka

Toplinska obrada je izvršena u Laboratoriju za toplinsku obradu ,Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu. Kaljenje i popuštanje je provedeno u vakumskoj peći VFC proizvođača Ipsen GmbH dok se nitriranje u plazmi i nanošenje PA CVD prevlaka provelo u uređaju Rubig PC 70/90. Cilj osnovne toplinske obrade je bio postići što veću tvrdoću i žilavost. Isto tako ,toplinska obrada utječe na kasnije prevlačenje, stoga obradak treba dovesti u stanje koje će kasnije omogućiti prevlaci dobru prionjivost i svojstva. Postupak kaljenja i popuštanja bio je sastavljen od sljedećih faza (slika 33):

- dva predgrijavanja na temperaturi 550 i 860°C
- ugrijavanja i držanja na temperaturi austenitizacije 1060°C/20 minuta
- gašenja u inertnom plinu dušiku atmosferskog tlaka
- dvostrukog popuštanja (A na 620°C i 570°C ,B na 500°C i 570°C)



Slika 33. Toplinska obrada čelika X38 CrMoV5-3 [12]

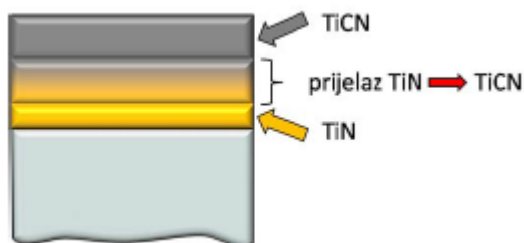
Svi uzorci (oznaka 0,1,2 i 3) su prošli temeljnu toplinsku obradu kaljenja i popuštanja. Uzorak 0 ostaje u tom stanju dok su svi ostali nakon toga plazmatski nitrirani. Zatim će uzorak 1 biti ostavljen u plazmatski nitriranom stanju da bi se uzorku oznake 2 dodatno PA CVD postupkom nanosio sloj TiCN a uzorku oznake 3 sloj TiBN (tablica 7).

Tablica 7. Toplinska obrada uzoraka serije „A“ od čelika X38CrMoV5-3

Oznaka	Toplinska obrada	
	A0	B0
A0, B0	osnovna toplinska obrada $\vartheta_a=1060^{\circ}\text{C}$ $1.\vartheta_p=620^{\circ}\text{C}$ $2.\vartheta_p=620^{\circ}\text{C}$	osnovna toplinska obrada $\vartheta_a=1060^{\circ}\text{C}$ $1.\vartheta_p=620^{\circ}\text{C}$ $2.\vartheta_p=620^{\circ}\text{C}$
A1, B1	osnovna toplinska obrada + plazmatski nitrirano (500°C / 6h 5% N_2)	
A2, B2	osnovna toplinska obrada + plazmatski nitrirano + PACVD prevlaka (TiN + TiCN): 1,5h TiN + 0,5h prijelaza zona iz TiN u TiCN + TiCN prevlaka $500^{\circ}\text{C}/6\text{ h}$	
A3, B3	osnovna toplinska obrada + plazmatski nitrirano + PACVD prevlaka (TiN + višeslojna TiBN (TiN + TiB_2), debljine 3-4 μm): TiN/2h + TiBN (43 sloja TiN–TiB ₂)/7,5h	

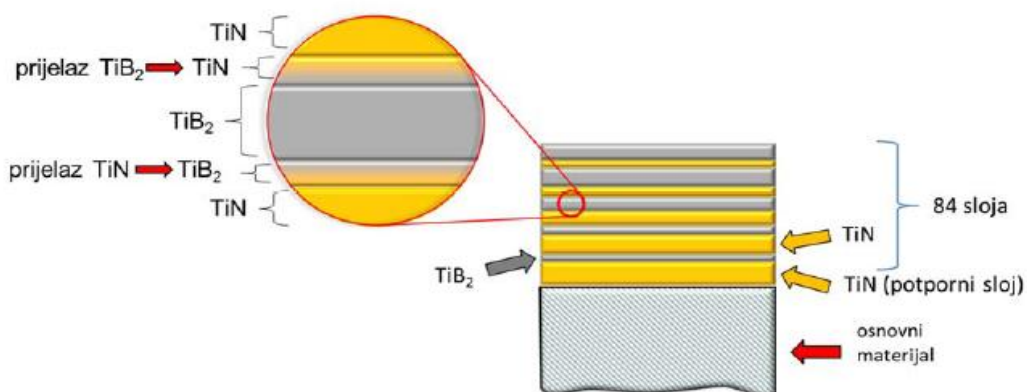
Plazmatski nitrirani sloj (ujedno i jedini sloj kojeg sadrži A1 uzorak) se pokazao kao dobra podloga za daljnje nanošenje prevlaka TiCN i TiBN na uzorke iz serije 2 i 3. Uzorak 2 spada u grupu dupleks gradijentnih prevlaka ,gdje se nakon plazmatski nitrirano stvorenog sloja ,postepenim smanjenjem udjela dušika i postepenim uvođenjem CH_4 stvara prijelazni sloj između TiN i TiCN cime je spriječena skokovita promjena mehaničkih svojstava i stvoreni

preduvjeti za funkcionalnu prevlaku bez zaostalih naprezanja. Na kraju slijedi nanošenje čistog TiCN sloja (slika 34).



Slika 34. Shematski prikaz A2 prevlake [15]

Za razliku od uzorka 2, uzorak 3 spada u grupu višeslojnih gradijentnih prevlaka. Kao i kod A2, prevlaka započinje nitriranim slojem koji pruža dobru podlogu za daljnje nanošenje. Nakon toga se izmjenično nanose slojevi TiN, čije se trajanje nanošenja, a time i debljina postepeno smanjuju, dok se trajanje nanošenja i debljina slojeva TiB₂ postepeno povećavaju. Na ovaj način će biti stvoren sloj od 84 prevlake (slika 33).



Slika 35. Shematski prikaz TiBN prevlake na uzorku A3 [15]

6.3 .Provedena ispitivanja

Eksperimentalni dio rada sastoji se od sljedećih ispitivanja:

- ❖ elektrokemijskih ispitivanja istosmjernom strujom u sklopu kojih su provedeni:
 - mjerenje potencijala otvorenog strujnog kruga
 - linearna polarizacija
 - Tafelova ekstrapolacija

Na temelju navedenih ispitivanja dobiveni su parametri opće korozije:

- korozijski potencijal
- polarizacijski otpor
- brzina korozije
- gustoća korozijske struje

- ❖ ispitivanja u slanoj komori

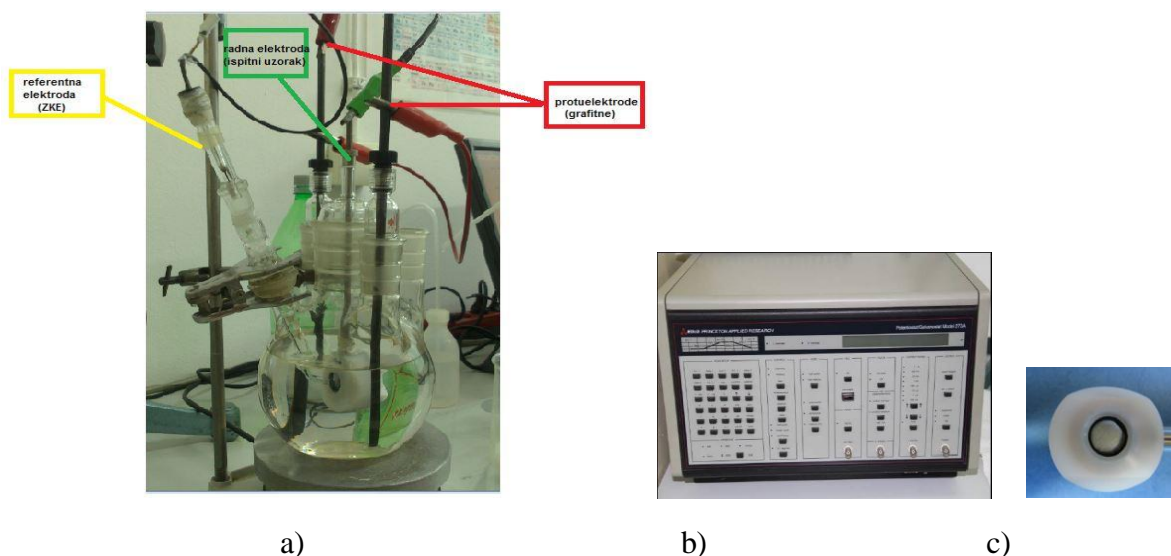
Iznimno korozijski agresivna sredina je ‘ubrzala’ korozijski proces a parametri dobiveni nakon ovog ispitivanja su :

- prirast mase
- gubitak mase (nakon čišćenja korozijskih produkata)

Stanje površine nakon ispitivanja je zabilježeno stereomikroskopom pri povećanju od 25 puta u slučaju uzoraka za elektrokemijska ispitivanja dok su kamerom rezolucije 5 mpx fotografirani uzorci iz slane komore.

6.4 Elektrokemijska DC ispitivanja

Ispitivanja su provedena pomoću uređaja Potenciostat /Galvanostat 273A, prema normi ASTM G5-94, u Laboratoriju za zaštitu materijala Fakulteta strojarstva i brodogradnje u Zagrebu (slika 36). Parametri korozije su dobiveni grafičkim i analitičkim putem primjenom programa SoftCorr. Mjerenja su provedena u odnosu na zasićenu kalomel elektrodu (ZKE) čiji je potencijal +0.242 V u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu čija je vrijednost 0 V. Ispitni medij je bio 3,5 % -tna otopina NaCl a sva ispitivanja su se odvijala pri sobnoj temperaturi. Obično se prije ovih ispitivanja površina brusi da bi se uklonile nečistoće. U ovom slučaju to nije provedeno (osim na neprevučnim uzorcima oznake 0 koji su brušeni brusnim papirom granulacije 200 i 400) jer bi time uklonili prevlaku čija korozijska svojstva ispitujemo, pa su oni samo odmašćeni etanolom, isprani destiliranom vodom i osušeni. Ispitni uzorak promjera 22 mm nakon postavljanja u poseban držač (slika 36.c) predstavlja radnu elektrodu, s tim da je elektrolitu izložena površina od 1 cm².



6.4.1 Mjerenje korozijskog potencijala

Ispitivanje je trajalo 15 minuta tokom kojih se snimala krivulja ovisnosti potencijala između referentne i radne elektrode koja sadrži uzorak. Nakon određenog vremena, uspostavlja se približno stacionarno stanje na nekoj vrijednosti potencijala, koji se uzima kao iznos korozijskog potencijalu E_{kor} . Negativne vrijednosti svih ispitanih uzoraka ukazuju na otapanje(koroziju) u 3,5 % NaCl pri sobnoj temperaturi. Rezultati mjerenja korozijskog potencijala su prikazani u tablici 8.

Tablica 8. Korozijski potencijali zadanih čelika

UZORAK	KOROZIJSKI POTENCIJAL E_{kor} vs ZKE(mV)
A0	-554
A1	-503
A2	-336
A3	-470
B0	-553
B1	-572
B2	-419
B3	-471

6.4.2 Mjerenje polarizacijskog otpora

Polarizacijski otpor se mjeri metodom linearne polarizacije. Predstavlja otpor prolazu elektroaktivnih čestica iz jedne faze (metal ili legura) u drugu (elektrolit) i obrnuto. Polarizacija se provodila u užem području (± 20 mV) oko korozijskog potencijala (potencijal otvorenog strujnog kruga) brzinom polarizacije od 0,166 mV/s. Rezultati mjerenja polarizacijskog otpora su prikazani u tablici 9.

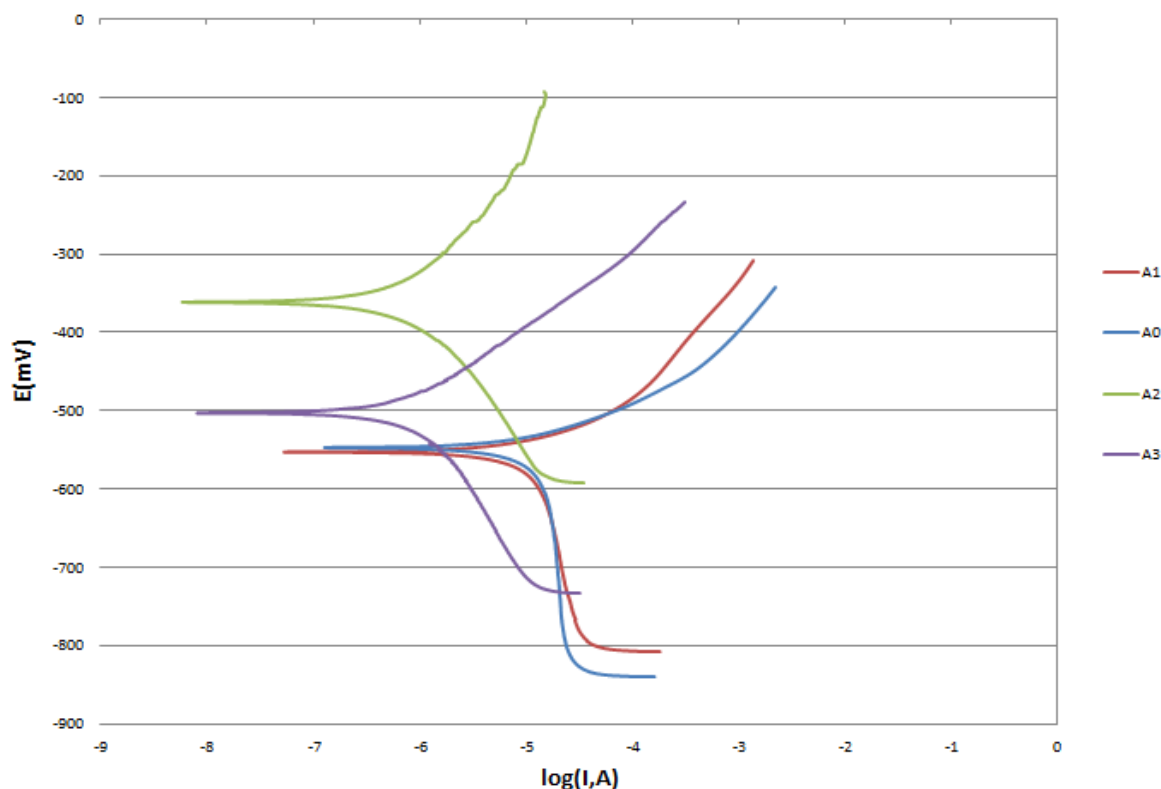
Tablica 9. Polarizacijski otpor zadanih čelika

UZORAK	POLARIZACIJSKI OTPOR (R_p) ($k\Omega cm^2$)
A0	1,665
A1	1,958
A2	24,000
A3	21,000
B0	2,311
B1	1,363
B2	8,371
B3	112,1

6.4.3 Metoda Tafelove ekstrapolacije

Potenciodinamičkom polarizacijom u području potencijala od -250 mV do +250 mV u odnosu na korozijski izvršeno je ispitivanje pri brzini promjene potencijala od 5 mV/s. I ovo ispitivanje je, kao i prethodna elektrokemijska izvršeno u 3,5 % NaCl pri sobnoj temperaturi.

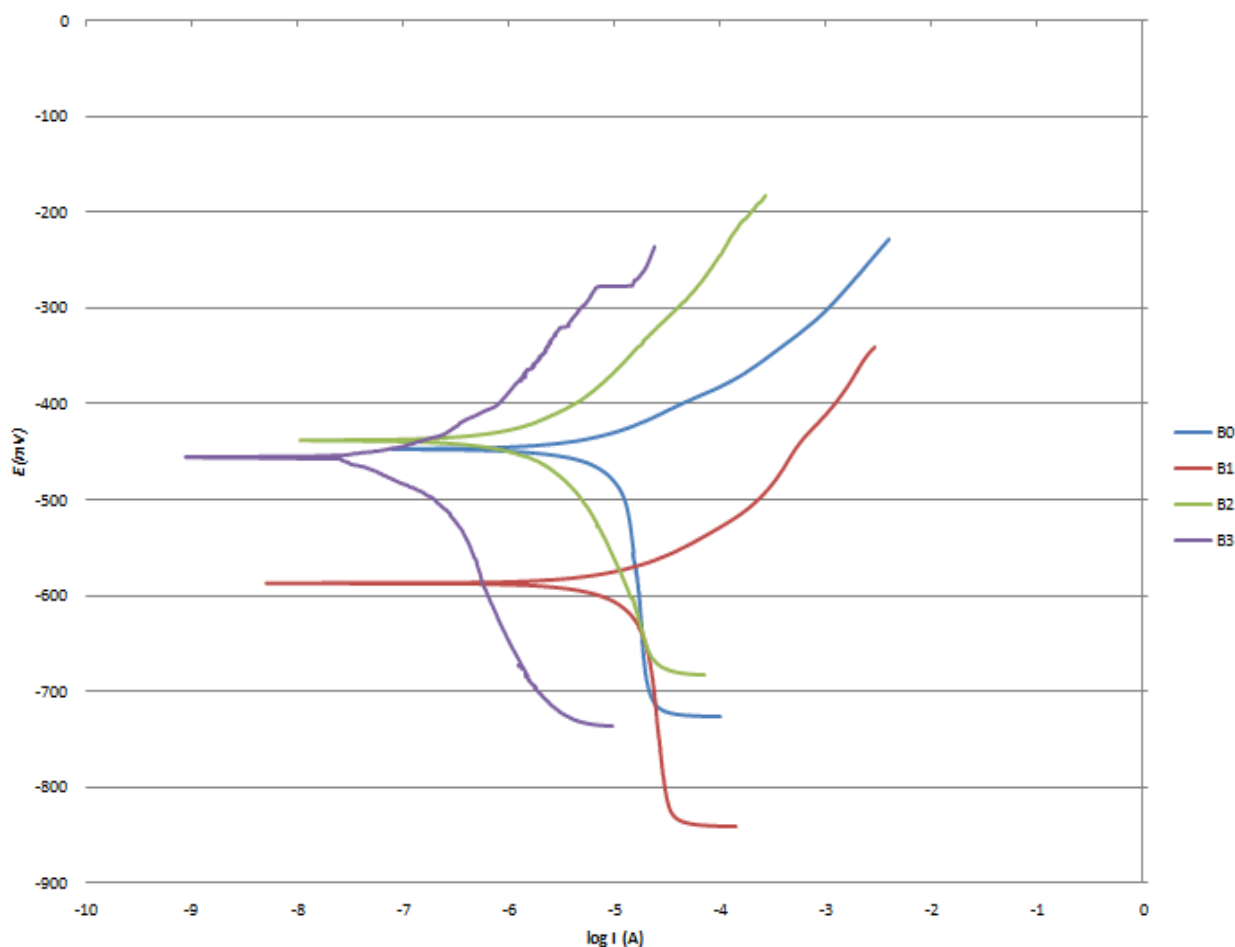
Rezultat ispitivanja su Tafelove krivulje prikazane na slici 37 i u tablici 10 za različita stanja površine na uzorcima od čelika X38CrMoV5-3 (uzorci serije A), odnosno na slici 38 te u tablici 11 za uzorke od čelika X 37CrMoV5-1.



Slika 37. Tafelove krivulje elektrokemijske korozije ispitnih uzorka od čelika X38CrMoV5-3 (uzorci serije A) s različitim stanjima površine

Tablica 10. Prikaz korozijskih parametara čelika X38CrMoV5-3 (uzorci serije A) s različitim stanjima površine

	I_{cor} (μA)	V_{cor} (mm/god)	b_a (V/dek)	b_c (V/dek)
A0	16,87	0,191	73	1756
A1	16,45	0,188	83	1029
A2	1,205	0,013	209	204
A3	1,033	0,011	105	211

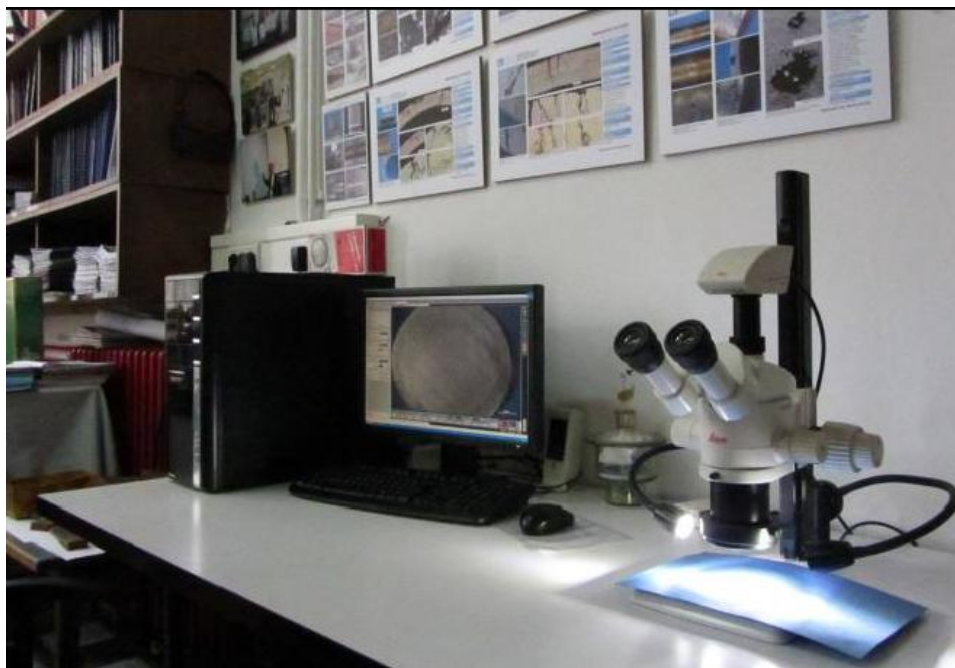


Slika 38. Tafelove krivulje elektrokemijske korozije ispitnih uzorka od čelika X37CrMoV5-1 (uzorci serije B) s različitim stanjima površine

Tablica 11. Prikaz korozijskih parametara čelika X37CrMoV5-1 (uzorci serije B) s različitim stanjima površine

	I _{cor} (μA)	V _{cor} (mm/god)	b _a (V/dek)	b _c (V/dek)
B0	13,09	0,148	72	1209
B1	22,53	0,255	85	1776
B2	3,316	0,037	127	250
B3	0,208	0,002	109	267

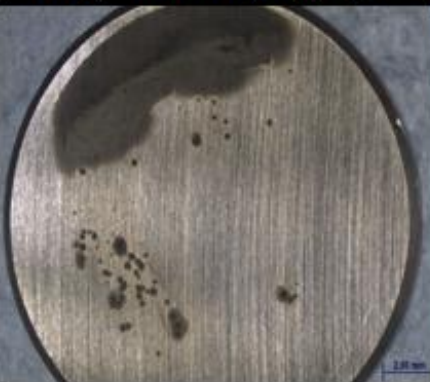

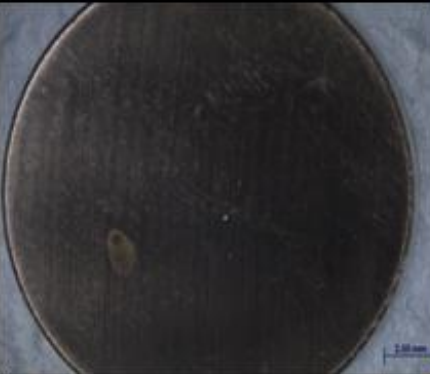

Na kraju elektrokemijskih istraživanja sve promjene na površini uzorka ispitnih materijala su dokumentirane stereomikroskopom model Leica MZ6 u Laboratoriju za zaštitu materijala FSB, Zagreb (slika 39).



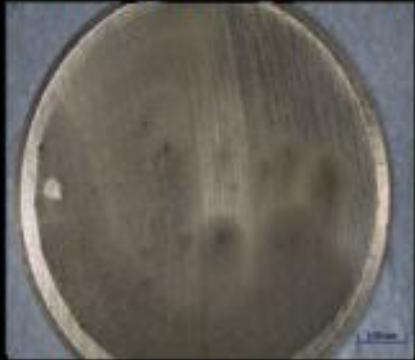



Slika 39. Svjetlosni stereo mikroskop

Na slikama u tablicama 12 i 13 prikazane se površine ispitnih uzoraka nakon ispitivanja Tafelovom metodom te je navedana gustoća korozijek struje tijekom ispitivanja. Na slikama se uočava dobra podudarnost izgleda korodirane površine iznosa gustoće korozijske struje. Pri tome veći iznosi struje predstavljaju veći stupanj korozije tijekom procesa.

Tablica 12. Izgled površine ispitnih uzoraka čelika A (X38CrMoV5-3) nakon elektrokemijskih ispitivanja s pripadajućim vrijednostima jakosti struje dobivenih ispitivanjem

STANJE POVRŠINE	NEPREVUČENO	A0 (osnovna t.o) 16,87 μA	A1(plazma nitrirano) 16,45 μA
			
PREVUČENO		PACVD TiCN 1,205 μA	PACVD TiBN 0,208 μA
			

Tablica 13. Izgled površine ispitnih uzoraka čelika B (X37CrMoV5-1) nakon elektrokemijskih ispitivanja s pripadajućim vrijednostima jakosti struje dobivenih ispitivanjem

STANJE POVRŠINE		Bo (osnovna t.o) 13,09 μA	
		B1(plaz. nitrirano) 22,53 μA	
NPREVUČENO			
		PACVD TiCN 3,316 μA	PACVD TiBN 0,208 μA
PREVUČENO			

6.5 Ispitivanje u slanoj komori

Provedeno je ispitivanje u slanoj komori sukladno normi HRN ISO 9227:2012. Korištena je slana komora Ascott, model S450 (slika 40):

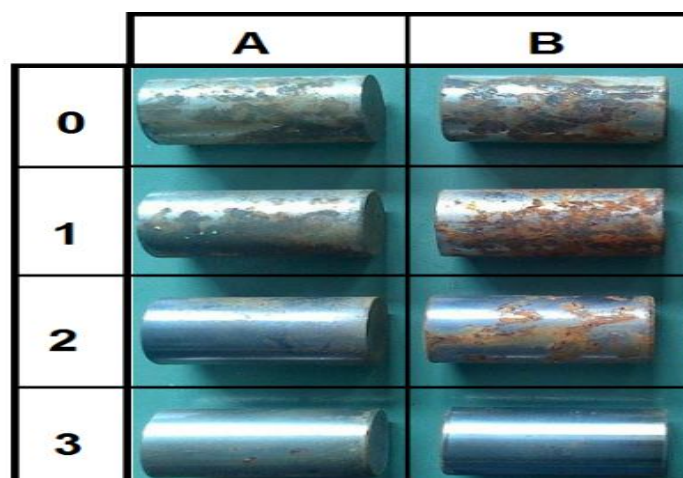


Slika 40. Slana komore [19]

Kao ispitna otopina koristila se 5%-tna vodena otopina NaCl pri temperaturi 35 °C. Ispitivanje je trajalo 24h (1 dan). Na kraju ispitivanja se mjerila masa i usporedila s masom prije ispitivanja. Izgled koroziranih površina prikazan je na slici 42.

Tablica 14. Gubitak mase ispitnih uzoraka nakon ispitivanja u slanoj komori 24 h

Gubitak mase, mg	Čelik X38CrMoV5-3 (A)	Čelik X37CrMoV5-1 (B)
Neprevučeno (0)	0.0218	0.0147
Nitrirano u plazmi (1)	0.0189	0.0230
PACVD TiN/TiCN (2)	0.0142	0.0134
PACVD TiN/TiBN (3)	0.0139	-0.0039



Slika 41. Čelik A i B prije i poslije ispitivanja u slanoj komori

7. Zaključak

Na temelju dobivenih rezultata vidi se mala razlika u u korozijskom potencijalu, polarizacijskom otporu i korozijskoj struji plazmatski nitriranog i neprevučenog sloja kod uzoraka od čelika X38CrMoV5-3 (uzorci „A“) i X37CrMoV5-1 (uzorci „B“). Plazmatski nitrirani sloj nije bio predviđen kao funkcionalna prevlaka u korozijskoj sredini što se manifestiralo njegovom visokom reaktivnošću i korozivnošću tako da su se oba uzorka pokazala neotpornim na elektrokemijska ispitivanja u 3,5 % NaCl te na ispitivanje u slanoj komori. Ipak, nitrirani sloj predstavlja dobru podlogu za PACVD nanošenje TiCN i TiBN što je jedan od preduvjeta za dobra eksploatacijska svojstva tih prevlaka.

S druge strane, uzorci 2 i 3 prevučeni PACVD prevlakama su se pokazali iznimno korozijski otpornima u odnosu na ne prevučene uzorke (1) i plazmatski nitrirane uzorke (2). Pozitivni rezultati su ostvareni i u elektrokemijskim i u ispitivanju u slanoj komori.

Kod oba čelika najboljom se pokazala TiCN prevlaka koja kod uzorka od čelika X38CrMoV5-3 (uzorci „A“) daje 17 puta manju korozijsku struju obzirom na neprevučeni čelik dok je istoj toj prevlaci tokom ispitivanja uzoraka od čelika X37CrMoV5-1 (uzorci „B“). zabilježena čak 72puta manja struja u odnosu na početno stanje.

TiCN prevlaka je više korozijski postojana na uzorcima od čelika X38CrMoV5-3 (uzorci „A“) obzirom na one od čelika X37CrMoV5-1 (uzorci „B“) te pokazuje 5 puta manju brzinu korozije dok se TiBN prevlaka boljom pokazuje na čeliku iz skupine A.

Rezultati dobiveni elektrokemijskim ispitivanjima se poklapaju sa testiranjem u slanoj komori gdje su se slojevi TiCN i TiBN na jednak način pokazali značajno otpornijim na koroziju u odnosu na neprevučene i plazmatski nitrirane uzorke.

Važna napomena je da se ovim ispitivanjima obuhvaća samo opća korozija dok neki drugi opasni tipovi korozije poput interkristalne ili rupičaste ovime nisu ispitani.

Nakon provedenih elektrokemijskih ispitivanja može se zaključiti kako se zadanim alatnim čelicima znatno poboljšavaju korozijska svojstva prevlačenjem TiCN i TiBN prevlakama uz prethodno plazmatsko nitriranje.

Literatura

- [1] Novosel, M., Cajner, F., Krumes, D.: *Alatni materijali*, Strojarski fakultet u Slavonskom Brodu, Slavonski Brod, 1996
- [2] Filetin T., Kovačiček F., Indof J.: *Svojstva i primjena materijala*, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2007.
- [3] Sjostrom J., *Chromium martensitic hot work tool steels*
- [4] Grilec, K., Jakovljević, S.: *Tribologija*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015.
- [5] Kožuh, S.: *Specijalni čelici skripta*, Metalurški fakultet u Zagrebu, 2000
- [6] Arain, A.: *Heat treatment and toughness behavior of tool steels (D2 and H13) for cutting blades*, PhD thesis, University of Toronto, Canada, 1996
- [7] <http://www.astmsteel.com/product/h11-tool-steel/>
- [8] Kovačić, S.: *Utjecaj nitriranja i prevlačenja na svojstva alatnih čelika za topli rad*, doktorski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 2015
- [9] Filetin, T., Grilec, K.: *Postupci modificiranja i prevlačenja površine*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet strojarstva i brodogradnje, 2004.
- [10] Dadić, Z.: *Mehanizmi trošenja površine kalupa za visokotlačno lijevanje aluminijskih legura*, Kvalifikacijski rad, Sveučilište u Splitu, Split, 2016;
http://data.fesb.unist.hr/public/news/KVALIFIKACIJSKI_RAD_Zvonimir_Dadic-6e5825b3c9.pdf
- [11] <http://www.uddeholm.com/files/heattreatment-english.pdf>
- [12] Gojić, M.: *Površinska obradba materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Metalurški fakultet, Sisak, 2010.
- [13] Cajner, F., Stupnišek, J.: *Osnove toplinske obrade materijala*, Sveučilište u Zagrebu Fakultet strojarstva i brodogradnje, Zagreb, 1996
- [14] Choy K.L., *"Chemical vapour deposition of coatings"*, Elsevier, London, 2003.
- [15] Stupnišek, J., Lisac, E.: *Korozija i zaštita konstrukcijskih materijala*, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb,
- [17] Esih, I., Dugi, Z.: *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, Zagreb, 1990
- [18] Leskovšek V., Podgornik B., Jenko M., *"A PACVD duplex coating for hot-forging applications"*, Elsevier, Ljubljana, 2009.

-
- [19] Myung J.S., Sung S.K., Eung-Ahn L., Kwang H. K., " Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications", Elsevier, Pusan, 2002